Beiträge zur Kenntnis
der
Phenyl- sowie der o- und p-Tolyl-3-pyrazolone.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Johann Behrens
aus Hemelingen bei Bremen.

ACAD. AGRIC. BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1905

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0103

Einleitung.

Auf dem Gebiete der Pyrazolone unterscheidet man 2 Unterabteilungen: die 5-Pyrazolone und die 3-Pyrazolone oder Isopyrazolone.

Die 5-Pyrazolone sind früher als die 3-Pyrazolone entdeckt und nach allen Seiten hin sehr gründlich untersucht worden, während über die 3-Pyrazolone nur wenige Arbeiten existieren.

Der zuerst aufgefundene Repräsentant dieser Gruppe wurde von Knorr in der Weise erhalten, dass er zunächst aus Zimmtsäure und Phenylhydrazin Cinnamylphenylhydrazid darstellte, welches bei der Destillation unter Wasserabspaltung in 1,5-diphenyl-3-Pyrazolon überging.[1] Etwas später entdeckten E. Fischer und Knoevenagel eine Synthese des 1-Phenyl-3-Pyrazolons. Dieselbe beruht auf der Reduktion des 1-Phenyl-4-brom-3-pyrazolons mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, aus welcher sich der gewünschte Körper beim Ansäuern ausscheidet.[2] Das 1-Phenyl-4-brom-3-pyrazolon selbst

1) Ber. 20. 1107.
2) Ann. 239. 201.

entsteht beim Verseifen von 1-Phenyl-4-brom-3-äthoxypyrazolin mit Salzsäure.

Eine andere Darstellungsmethode des 1-Phenyl-3-pyrazolons besteht in der Oxydation von in Chloroform gelöstem 1-Phenyl-3-pyrazolidon durch Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid.[1] Zur Herstellung des letzteren wird zunächst freie β-Chlormilchsäure mit Phenylhydrazin kondensiert, wobei der α-Wasserstoff des Hydrazins mit dem Halogen austritt. Aus dem so entstandenen Körper bildet sich dann weiter durch Wasserabspaltung das Pyrazolidon, welches, wie oben erwähnt, durch Oxydation in Pyrazolon übergeführt wird. Statt β-Chlormilchsäure kann nach R. v. Rothenburg auch Acrylsäure angewendet werden, wobei unter Austritt von Wasser das Hydrazid entsteht, welches bei der Destillation unter Abspaltung von H_2 in das Pyrazolon übergeht.[2]

Das Methylderivat des 1-Phenyl-3-pyrazolons, das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, entsteht nach Lederer[3] analog der eben an erster Stelle genannten Reaktion, wenn man statt β-Chlormilchsäure β-Halogenbuttersäure verwendet. Man erhält dann zunächst Phenylhydrazinbuttersäure, und aus dieser durch Wasserentziehung mittelst konzentrierter Schwefelsäure Phenylmethylhydro-3-pyrazolon, welches durch Behandeln mit Eisenchlorid zu Phenylmethyl-3-pyrazolon oxydiert wird. Denselben Körper

1) Ber. 27. 408.
2) Ber. 26. 2974.
3) Ber. 25. Ref. 376.

erhielt Stolz[1] bei seinen Arbeiten über Kondensationen von Acetessigester mit Acetyl-, Formyl- und Benzoylphenylhydrazin in geringer Menge neben dem 5-Pyrazolon, doch verwertete er diese Beobachtung nicht zur Ausarbeitung eines Verfahrens zur Herstellung von 3-Pyrazolonen.

Das 1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-pyrazolon (Isoantipyrin) bildet sich nach Lederer[2] beim Erhitzen des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 100°; das hierbei zunächst entstehende jodwasserstoffsaure 3-Antipyrin wird durch Kaliumkarbonat zerlegt. Nach einer Angabe von W. Krauth soll das 3-Antipyrin auch dadurch zu erhalten sein, dass man äquivalente Mengen von β-Bromkrotonsäure und Methylphenylhydrazin zur Kondensation bringt. In Wirklichkeit aber bildet sich hierbei das normale 5-Antipyrin, wie aus dem d. R. R. 16444 der Höchster Farbwerke zu entnehmen ist.

Einer intensiveren Bearbeitung des Gebietes der 3-Pyrazolone stand nun aber die Umständlichkeit und Kostspieligkeit der vorstehend genannten Verfahren im Wege. Diese Schwierigkeit kann jedoch nunmehr als gehoben gelten, nachdem A. Michaelis und Carl Mayer 1902 eine neue Methode[3] zur Herstellung von 3-Pyrazolonen veröffentlichten. Dieselbe stützt sich im Prinzip auf den oben erwähnten, von Stolz aufgefundenen Weg zur

1) Journ. f. prakt. Chem. 55 (2) 164.
2) Ber. 25. Ref. 376.
3) Ber. 36. 717.

Gewinnung von 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, und wird charakterisiert durch die Kondensation von Benzoyl- bezw. Acetylphenylhydrazin mit Acetessigester in Gegenwart von Phosphortrichlorid. Die Rolle des Letzteren besteht darin, den Acetessigester in Acetessigsäurechlorid umzuwandeln, welches dann sofort mit dem Benzoyl- bzw. Acetylphenylhydrazin in der Weise weiter reagiert, dass unter Abspaltung von Benzoylchlorid bzw. Acetylchlorid und Wasser 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon entsteht. Die Gleichungen, nach denen die hierbei sich abspielenden Reaktionen verlaufen, sind weiter unten wiedergegeben.

Das so entstehende 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon ist von A. Michaelis und Carl Mayer nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Die Fortsetzung dieser Untersuchungen, sowie die Übertragung der in der Phenylreihe angestellten Versuche auf die o- und p-Tolylreihe war nun die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Die Anregung zu diesem Thema empfing ich von Herrn Professor Dr. A. Michaelis.

Zunächst wurde versucht, durch Anwendung der von A. Michaelis und Carl Mayer für die Darstellung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons angegebenen Synthese zu dem analogen 1-o-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon und dem 1-p-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon zu gelangen.

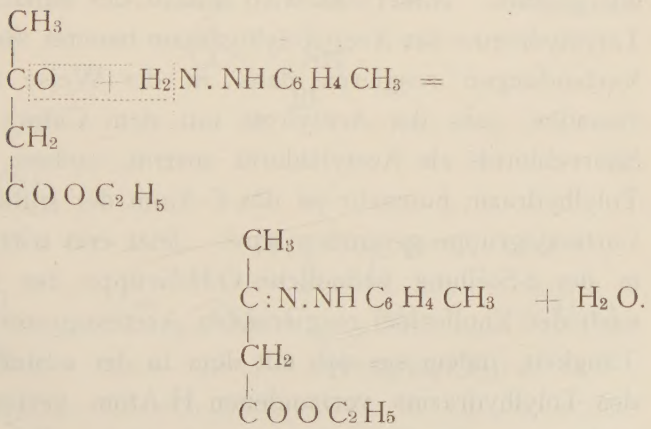
In der Tat findet die Kondensation des Acetessigesters mit dem Acetyltolylhydrazin unter Mitwirkung des Phosphortrichlorid in der gleichen

Weise statt wenn auch wesentlich langsamer. Auch die weitere Verarbeitung des Kondensationsproduktes auf reines 1-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon ergiebt keine Abweichungen.

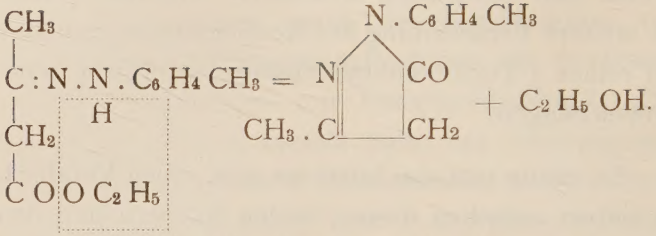
Es dürfte nun von Interesse sein, einen Vergleich zu ziehen zwischen diesen beiden Körpern und den isomeren Tolylverbindungen aus der Reihe der 5-Pyrazolone.

Die o- und p-1-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolone wurden 1884 von Knorr hergestellt, indem er zunächst Tolylhydrazin mit Acetessigester mischte, wodurch unter Wasser-Abspaltung Tolylhydrazin-acetessigester entstand, und diesen dann einige Zeit auf 130°—140° erhitzte, um durch Abspaltung von Alkohol die Ringschliessung zu vollenden. Der Prozess spielt sich in 2 Phasen ab:

I.



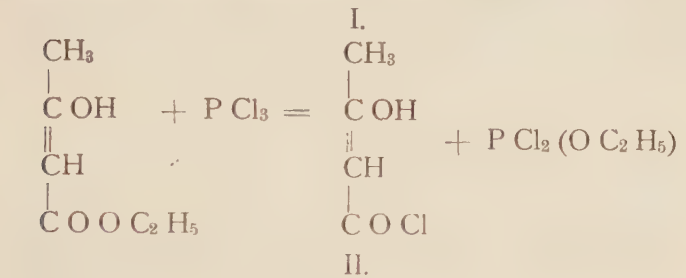
II.



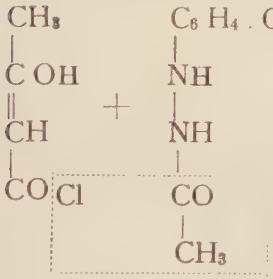
In diesem Falle tritt also das im Acetessigester in der β-Stellung befindliche Sauerstoff-Atom aus, indem es sich mit den beiden Wasserstoff-Atomen des Tolylhydrazins vereinigt, und es kommt zur Bildung eines Hydrazons. Dagegen bleibt das eine der beiden in der Carboxylgruppe befindlichen Sauerstoffatome bestehen und findet sich nachher in der 5-Stellung im Pyrazolonring wieder.

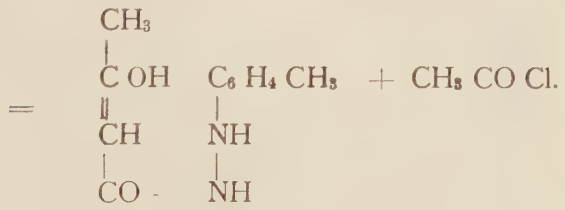
Anders liegt das Verhältnis bei der Bildung des 3-Pyrazolons, wie die nachfolgenden Gleichungen zeigen. Hier wird der Acetessigester durch das Phosphortrichlorid zunächst in Acetessigsäurechlorid übergeführt. Anderseits wird anstatt des einfachen Tolylhydrazins das Acetyltolylhydrazin benutzt. Beide Verbindungen reagieren dann in der Weise miteinander, dass der Acetylrest mit dem Chlor des Säurechlorids als Acetylchlorid austritt, sodass das Tolylhydrazin nunmehr an das C-Atom der früheren Carboxylgruppe gebunden wird. Jetzt erst tritt die in der β-Stellung befindliche O H-Gruppe des hier nach der Enolformel reagierenden Acetessigesters in Tätigkeit, indem sie sich mit dem in der α-Stellung des Tolylhydrazins vorhandenen H-Atom verbindet und somit die Ringschliessung bewirkt. Das der früheren Carboxylgruppe angehörende Sauerstoff-Atom

findet man dann in der 3-Stellung des Ringes wieder. Die Reaktion verläuft also in 3 Phasen:

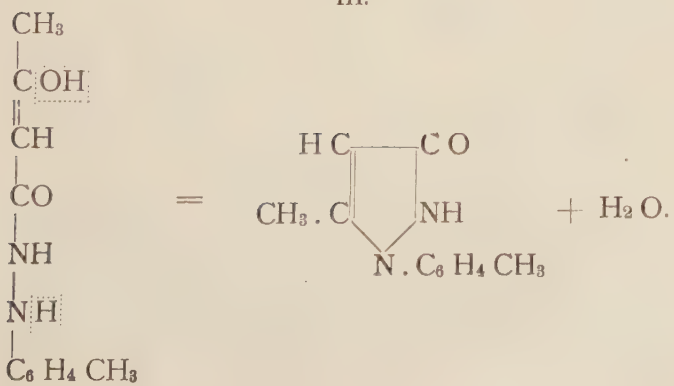


II.

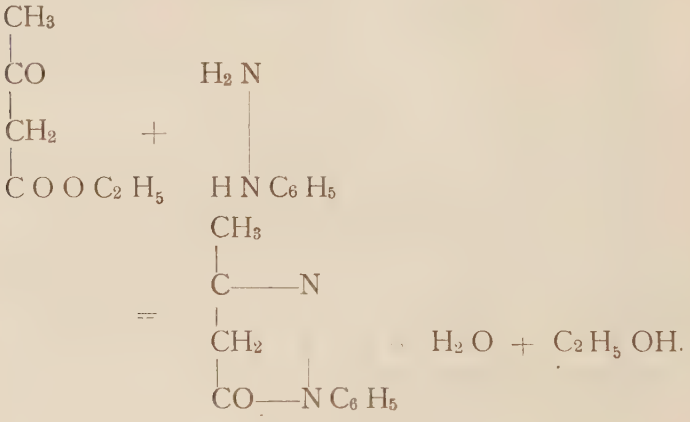




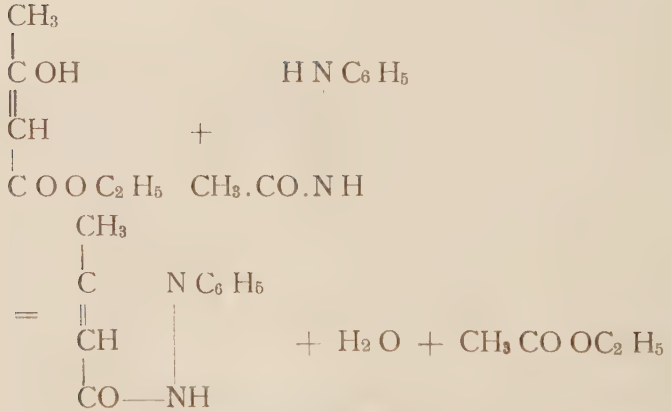
III.



Ein sehr anschauliches Bild von dem Unterschied der Bildungsweisen der 3- und der 5-Pyrazolone geben die beiden nachstehenden, schematischen Entstehungsgleichungen:



(5 - Pyrazolone)



(3 - Pyrazolone)

Man bemerkt, dass die beiden Hauptgruppen des Phenylhydrazinmoleküls ihre Lage getauscht haben, inbezug auf ihre Stellung zum Acetessigestermolekül. Der Grund liegt in dem Eintritt des

Acetylrestes in die NH_2-Gruppe des Phenylhydrazins, wodurch diese Gruppe so widerstandsfähig wird, dass nicht sie, sondern die C_6H_5NH-Gruppe mit dem Hydroxyl des Acetessigesters in Reaktion tritt.

Dieser gesamte Prozess verläuft in ca. 6 Stunden, und zwar ist es erforderlich, die Reaktionsmasse während der ganzen Zeit durch ein siedendes Wasserbad heiss zu halten. Die zähflüssige Masse wird dann in Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Pyrazolon durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak ausgefällt, und endlich aus Alkohol umkrystallisiert.

Den obigen Gleichungen entsprechend sollte es genügen, die Komponenten in einfach molekularen Mengen mit einander in Berührung zu bringen. Tatsächlich aber empfiehlt es sich, von dem Phosphortrichlorid $2^1/_2$ Moleküle zu nehmen. Die Anwendung eines solchen Überschusses ist eine prophylaktische Massregel, um das Gelingen der Reaktion zu sichern. Denn es wurde beobachtet, dass bei Anwendung gleicher Moleküle Acetyltolylhydrazin, Acetessigester und Phosphortrichlorid die erhaltenen Ausbeuten quantitiv manchmal bedeutend von einander abweichen, während diese Schwankungen bei einem Überschuss an Phosphortrichlorid nicht eintraten.

Chemisch unterscheiden sich die Tolylmethyl-3-pyrazolone von den Tolylmethyl-5-pyrazolonen zunächst durch ihre Schmelzpunkte, das 1-o-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon schmilzt bei 169°, das 1-p-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon bei 196°. Von den beiden

isomeren Tolylmethylpyrazolonen der 5-Reihe schmilzt dagegen die o-Verbindung bei 183°, die p-Verbindung bei 140°. Hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse ist zu bemerken, dass die Lösungsmittel in beiden Fällen die gleichen sind. In Säuren und Alkalien sind alle diese Verbindungen sehr leicht löslich; in Alkohol und Ammoniak sind die Tolylmethyl-3-pyrazolone schwerer löslich, als die Tolylmethyl-5-pyrazolone, und auch schwerer, als das Phenylmethyl-3-pyrazolon.

Weiter unterscheiden sich die Pyrazolone durch ihre salzsauren Salze. Während nämlich die salzsauren Tolylmethyl-5-pyrazolone verhältnismässig stabil sind und sich auch in Wasser etwas lösen, verhalten sich die salzsauren Tolylmethyl-3-pyrazolone ähnlich dem salzsauren Phenylmethyl-3-pyrazolon, welches durch Wasser eine hydrolytische Zersetzung erfährt. Diese Empfindlichkeit gegen Wasser geht so weit, dass man eine Lösung des Tolylmethyl-3-pyrazolons in verdünnter Salzsäure nicht eindämpfen kann, ohne dass das Pyrazolon als solches ausfällt, was beim Phenylmethyl-3-pyrazolon nicht der Fall ist. Man ist daher gezwungen, das Tolylmethyl-3-pyrazolon in konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen zu lösen. Nach dem Erkalten kristallisiert dann das salzsaure Salz aus. Das salzsaure o-Tolylmethyl-3-pyrazolon erhält man so in grossen, farblosen Krystallen, welche bei 190° schmelzen, während die p-Verbindung kleine, tafelförmige Krystalle bildet, deren Schmelzpunkt bei 206° liegt. Diese Salze der Tolylmethyl-3-pyrazolone haben die Eigenschaft, sich

bei 110° langsam, aber vollkommen zu verflüchtigen und scheinen zu sublimieren.

Die Nitrate der Tolylmethyl-3-pyrazolone sind sehr leicht zersetzlich, und daher nicht rein zu gewinnen. Die Acetate sind auch nicht zu isolieren, denn selbst wenn man die Pyrazolone in heissem Eisessig löst, scheidet sich beim Erkalten doch wieder nur die Base ab.

Mit Phosphoroxychlorid reagieren die Tolylmethyl-3-pyrazolone in der bekannten Weise unter Bildung von Chlorpyrazolen. Bei der Herstellung derselben wurde jedoch bemerkt, dass die Tolylmethyl-3-pyrazolone viel schwerer von Phosphoroxychlorid angegriffen werden, als das Tolylmethyl-5-pyrazolon. Sudendorf[1] giebt an, dass bei der Gewinnung des p-Tolylmethyl-5-chlorpyrazols durch Erhitzen des p-Tolylmethyl-5-pyrazolons mit Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr die günstigste Temperatur 130° sei. Bei dieser Temperatur erleiden aber die Tolylmethyl-3-pyrazolone noch keine Umsetzung; man ist daher gezwungen, auf 210° hinauf zu gehen. Die gleiche Beobachtung wurde auch von A. Michaelis und Carl Mayer[2] bei der Herstellung des analogen Phenylmethyl-3-chlorpyrazols gemacht. Die Reinigung der Tolylmethyl-3-chlorpyrazole erfolgt in bekannter Weise durch Übertreiben des Chlorpyrazols aus dem in Wasser gegossenen und alkalisch gemachten Reaktionsprodukt

1) Ber. 33. 2615.
2) Ber. 36. 717.

mit Dampf, Extrahieren aus dem Destillat mit Äther und Destillieren im Vakuum.

Äusserlich unterscheiden sich die beiden Tolylmethyl-3-chlorpyrazole von dem p-Tolylmethyl-5-chlorpyrazol schon durch ihren Aggregatzustand. Denn das letztere bildet eine kristallinische Masse, welche bei 30° schmilzt, während die beiden ersteren analog dem Phenylmethyl-3-chlorpyrazol schwach gelbliche, schwere Öle bilden. Es muss allerdings hinzugefügt werden, dass das p-Tolylmethyl-3-chlorpyrazol nach Verlauf eines Jahres fest wurde. Auch hinsichtlich der Siedepunkte besteht ein Unterschied. Das p-Tolylmethyl-5-chlorpyrazol siedet unter 12 mm Druck bei 148°, das o-Tolylmethyl-3-chlorpyrazol unter einem Druck von 15 mm bei 162° und das p-Tolylmethyl-3-chlorpyrazol ebenfalls unter einem Druck von 15 mm bei 176°. Die Lösungsmittel sind für beide Arten von Tolylmethylchlorpyrazolen die Gleichen.

Ein weiterer Unterschied der fraglichen Chlorpyrazole liegt in ihren Jodmethylverbindungen. Die Herstellung derselben erfolgt in der gleichen Weise durch Erhitzen der Chlorpyrazole mit Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100°, und Umkrystallisieren des erhaltenen Salzes aus Wasser. Nach A. Michaelis und Sudendorf[1] bildet das Jodmethylat des p-Tolylmethyl-5-chlorpyrazols lange, farblose Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Das Jodmethylat des o-Tolylmethyl-3-chlorpyrazols bildet dagegen ein grobkörniges Pulver, welches bei 179° schmilzt, und

1) Ber. 33, 2616.

die gleiche p-Verbindung ein sehr feinkörniges Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 202° liegt.

Aus diesen beiden Verbindungen sind die Tolyl-3-antipyrine leicht zu gewinnen, indem man die Lösung der Salze mit Kalilauge versetzt. Denn das Ätzkali nimmt in bekannter Weise aus dem Molekül das Cl und das J-Atom heraus, an deren Stelle dann ein O-Atom tritt. In dieser Weise gewann Carl Mayer durch Versetzen der absolut alkoholischen Lösung des Jodmethylates des Phenylmethyl-3-chlorpyrazols mit absolut alkoholischer Kalilauge das bei 113° schmelzende 3-Antipyrin.[1] Statt der alkoholischen Lösungen habe ich für die Herstellung der 3-Tolylpyrine wässerige Lösungen benutzt und keinen Nachteil darin gefunden.

Nach Abscheidung der anorganischen Salze mittelst Kohlensäure wurde das Wasser abgedampft, und das 3-Tolylpyrin dann aus der getrockneten Salzmasse durch Chloroform extrahiert und aus Ligroin umkristallisiert. Das 3-o-Tolylpyrin kristallisiert in weissen Nadeln und schmilzt bei 98°, das 3-p-Tolylpyrin bildet flache Prismen und schmilzt bei 99°. Das von Sudendorf nach derselben Methode hergestellte 5-p-Tolypyrin schmilzt dagegen bei 136°.

Die andere bekannte Methode zur Darstellung von Antipyrinen, nämlich die Erhitzung des Pyrazolons mit Jodmethyl im Einschmelzrohr, wurde auch auf die Tolylmethyl-3-pyrazolone angewandt. Die Übertragung dieses Verfahrens auf das Phenylmethyl-

1) Ber. 36. 718.

3-pyrazolon hatte bereits Lederer[1] versucht und ein Isopyrin oder 3-Antipyrin erhalten, welches den gleichen Schmelzpunkt wie das Antipyrin (113°) besass, aber durch den Schmelzpunkt des Pikrates (Antipyrinprikat 187°, Isopyrinprikat 168°) sich von demselben unterschied. Das Antipyrin und das Isopyrin stimmten ferner überein hinsichtlich ihrer leichten Löslichkeit in Wasser, sowie in Bezug auf einige Salze, z. B. die Platindoppelsalze (Smp. 192°), das Ferrocyanat und das Salicylat.

Diese Übereinstimmung wiederholt sich — soweit es den Schmelzpunkt betrifft, — nur zwischen dem 5-o-Tolypyrin und dem 3-o-Tolylpyrin, nicht aber zwischen dem 5-p-Tolypyrin und dem 3-p-Tolylpyrin. Die beiden 5-Tolypyrine sind zuerst von Knorr[2] nach dem Prinzip der Erhitzung des Tolylpyrazolons mit Jodmethyl im Einschmelzrohr hergestellt und zeigen folgende Schmelzpunkte: o-Tolypyrin 97°, p-Tolypyrin 137°. Einen dem ersteren fast gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie bereits erwähnt, das 3-o-Tolylpyrin, nämlich 98°.

Die 3-Tolylpyrine werden aus dem jodwasserstoffsauren Salz, welches bekanntlich den Inhalt des Einschmelzrohres nach dem Erkalten bildet, durch Alkali isoliert und scheiden sich in Form eines gelben fischartig riechenden Öles ab, also ganz wie das 3-Antipyrin. Von dem letzteren unterscheiden sich die 3-Tolylpyrine indessen noch dadurch, dass sie (namentlich die p-Verbindung) sehr dazu neigen,

1) Ber. 25. Ref. 376.
2) Ber. 17. 549, 550.

sich aus den verschiedenen Lösungsmitteln in Gestalt eines farblosen Öles anstatt in Kristallen abzuscheiden. Diese Erscheinung tritt namentlich dann ein, wenn die Lösungen stark konzentriert sind oder Wasser enthalten. — Mit Eisenchlorid geben die 3-Tolylpyrine die bekannte Reaktion der Rotfärbung.

Ausser in den Schmelzpunkten unterscheiden sich die beiden 3-Tolylpyrine untereinander hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Ligroin, indem die o-Verbindung sich leichter als die p-Verbindung löst, sowie ferner in Bezug auf ihre Salze. Das salzsaure 3-o-Tolylpyrin, welches durch Auflösen des Tolylpyrins in Salzsäure entsteht, bildet ein feines, bei 186° schmelzendes Pulver, das salzsaure 3-p-Tolylpyrin dagegen dünne Blätter, deren Schmelzpunkt bei 133° liegt. Das pikrinsaure 3-o-Tolylpyrin fällt aus der wässerigen Lösung des 3-Tolylpyrins auf Zusatz von Pikrinsäurelösung aus, und krystallisiert in feinen gelben Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Dagegen bildet das pikrinsaure 3-p-Tolylpyrin dünne gelbe Blättchen und schmilzt bei 181°.

Im Vakuum sind die 3-Tolylpyrine nur unter Zersetzung des grössten Teiles der Substanz destillierbar. Die Lösungsmittel (Wasser, Salzsäure, Lauge, Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin) sind bei den 3-Tolylpyrinen und den 5-Tolypyrinen die Gleichen.

Den Tolypyrinen nahe stehen die Tolylthiopyrine. Hinsichtlich ihrer Entstehungsweise liegt ein Unterschied bekanntlich nur darin, dass das Jodmethylat der Chlorpyrazole (welches für beide

Körper die Muttersubstanz bildet) statt mit Kalilauge mit Kaliumsulfhydrat behandelt wird, sodass statt eines O-Atoms ein S-Atom an die Stelle der Cl und J-Atome tritt. Das Resultat ist also ein geschwefeltes Tolypyrin oder Tolylthiopyrin. Das p-Tolyl-5-thiopyrin wurde von A. Michaelis und Kaute in der Weise hergestellt, dass das Chlormethylat des p-Tolylmethyl-5-chlorpyrazols in absolut alkoholischer Lösung mit Kaliumsulfhydrat behandelt wurde, wobei starke Erwärmung auftrat. Auch bei der Herstellung des Phenyl-3-Thiopyrins in derselben Weise durch A. Michaelis und Carl Mayer[1] zeigte sich eine merkliche Temperaturerhöhung. Bei der Gewinnung von Tolyl-3-thiopyrin aus dem Jodmethylat in gewöhnlicher alkoholischer Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt diese Reaktionswärme dagegen fort oder ist jedenfalls so gering, dass sie nicht auffällt. Die Tolyl-3-thiopyrine werden nach dem Entfernen der anorganischen Salze in bekannter Weise aus Wasser umkrystallisiert. Das o-Tolyl-3-thiopyrin ist ein feinkörniges, bei 130° schmelzendes Pulver. Das p-Tolyl-3-thiopyrin bildet dagegen kleine glänzende Schüppchen, welche bei 213° schmelzen. Bemerkenswert ist, dass das entsprechende p-Tolyl-5-thiopyrin fast bei der gleichen Temperatur, nämlich bei 212° schmilzt, und ebenfalls glänzende, aber grosse Kristalle bildet. Das von Mayer erhaltene Phenyl-3-thiopyrin schmilzt dagegen bei 136°.

1) Ber. 36. 718.

Mit schwefliger Säure reagieren die Tolyl-3-thiopyrine in bekannter Weise durch Ausfallen eines gelben Niederschlages, aber es liegt ein Unterschied in der Stabilität der Niederschläge. Die SO_2-Verbindung des o-Tolyl-[illegible]-thiopyrins ist haltbar, schmilzt bei 112° und verliert erst auf Zusatz von Säure ihr SO_2. Die SO_2-Verbindung des p-Tolyl-3-thiopyrins zersetzt sich dagegen im Wasser langsam, beim Trocknen schnell.

Die salzsauren Salze der Tolyl-3-thiopyrine waren nicht zu isolieren, selbst durch Einleiten von trocknem H Cl Gas in die Chloroformlösung nicht. Ebenso wenig gelang die Herstellung der jodwasserstoffsauren Salze. Das p-Tolylthiopyrin liefert dagegen ein salzsaures Salz, welches bei 140° schmilzt, doch ist dasselbe nach Kautes Angabe sehr hygroskopisch.

Die Lösungsmittel der Tolyl-3-thiopyrine sind dieselben, wie die des p-Tolyl-5-thiopyrins und des 3-Antipyrins, also Alkohol, Chloroform, Benzol, Salzsäure und heisses Wasser.

Eine grosse Differenz zwischen den Tolyl-3-thiopyrinen und den Tolyl-5-thiopyrinen zeigt sich nun aber in dem Verhalten der Jodmethylate. Das Jodmethylat des p-Tolyl-5-thiopyrins bildet sich bereits in der Kälte, wenn zu einer alkoholischen Lösung des p-Tolyl-5-thiopyrins Jodmethyl gegeben wird. Hierbei tritt von selbst Erwärmung ein. Unter den gleichen Umständen verhalten sich die Tolyl-3-thiopyrine ganz indifferent, und man muss erst kochen,

um die Reaktion zu beschleunigen. Das auskrystallisierte Produkt wird dann aus Alkohol umkristallisiert, was bei dem Jodmethylat des p-Tolyl-5-thiopyrins nicht möglich ist. Endlich besteht noch ein Unterschied in den Schmelzpunkten, denn das Jodmethylat des p-Tolyl-5-thiopyrins schmilzt bei 135°, dasjenige des o-Tolyl-3-thiopyrins bei 162°, und dasjenige des p-Tolyl-3-thiopyrins bei 168°. In Wasser sind diese Salze sämtlich löslich.

Aus den Jodmethylaten lässt sich nun weiter durch einfache Destillation im Vakuum das Pseudotolylthiopyrin gewinnen. Die Umlagerung wird bekanntlich dadurch bewirkt, dass beim Erhitzen das an den Stickstoff gebundene Jodmethylat abgespalten wird, während vorher bei der Anlagerung des Jodmethyls an das Tolylthiopyrin sich nur das J-Atom mit dem N-Atom verbunden hatte, die Methylgruppe dagegen mit dem S-Atom. So erhielten A. Michaelis und Kaute aus dem Jodmethylat des Tolyl-5-thiopyrins das Pseudo-p-Tolyl-5-thiopyrin, ein farbloses Öl, welches bei 155°—160° unter 15 mm Druck siedet. Das auf demselben Wege hergestellte Pseudo-o-tolyl-3-thiopyrin siedet unter 32 mm Druck bei 135°, die p-Verbindung unter 35 mm Druck bei 151°. Sie bilden ebenfalls Öle.

Durch Oxydation der Pseudotolyl-3-thiopyrine in Eisessiglösung mittelst Permanganat entstehen die entsprechenden Sulfone. Das o-Sulfon schmilzt bei 122°, das p-Sulfon bei 85°. Beide kristallisieren in sehr feinen Nadeln. Das Sulfon des Pseudo-p-tolyl-

5-thiopyrins schmilzt dagegen bei 115° und bildet schneeweise Blättchen.

An weiteren Derivaten der Tolyl-3-thiopyrine wurden die beiden Tolyl-3-thiopyrintrioxyde hergestellt, und zwar auf einem ähnlichen Wege, wie das Phenyl-5-thiopyrintrioxyd. Letzteres wird am bequemsten durch kurzes Erhitzen einer wässerigen Lösung von Antipyrinchlorid und Natriumsulfit gewonnen. Statt des ersteren wurde von mir das Jodmethylat des Tolyl-3-chlorpyrazols benutzt. Aus dem eingedampften Rückstande wurden die Trioxyde mit Chloroform extrahiert und aus Alkohol umkristallisiert. Das o-Trioxyd bildet ein feines, bei 278° schmelzendes Pulver, das p-Trioxyd feine, glänzende Schuppen, welche bei 281° schmelzen. Das isomere p-Trioxyd aus der 5-Reihe, welches auf andere Weise, nämlich durch Oxydation des p-Tolyl-5-thiopyrins mit Chlor in wässeriger Lösung hergestellt war, kristallisiert dagegen in grossen derben Säulen, und schmilzt bei 297°.

Sehr interessant sind die Azoverbindungen der 3-Pyrazolone, von denen ich das Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol und die beiden Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzole herstellte, während die entsprechenden Azoverbindungen der 5-Pyrazolone schon seit langer Zeit bekannt sind. Die erste derartige Verbindung, das Phenylmethyl-5-pyrazolonazobenzol gewann Knorr[1] in der Weise, dass er auf das in Lauge oder Essigsäure gelöste Pyrazolon Diazobenzolchlorid einwirken liess. Die Verbindung schied sich alsdann in Gestalt von roten Nadeln ab,

1) Ann. 238. 183.

deren Schmelzpunkt bei 155° lag, und die in heisser Lauge löslich, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich waren.

Diese Verbindungen wurden lange Zeit als Hydrazone betrachtet, entsprechend der Formel

doch ist man in neuerer Zeit wieder auf die Azoformel zurückgekommen. Die von mir dargestellten Verbindungen der 3-Pyrazolone müssen jedenfalls wahre Azoverbindungen sein, da an das 4-C-Atom nur ein Wasserstoffatom gebunden ist.

Zur Darstellung dieser Azoverbindungen verfuhr ich ähnlich, wie oben für die Darstellung der Azoverbindungen der 5-Pyrazolone angegeben. Für die beiden Tolylmethyl-3-pyrazolone ist die Umsetzung in Lauge indessen nicht zu empfehlen, weil neben der Azoverbindung noch unzersetztes Tolylmethyl-3-pyrazolon ausfällt. Man verwendet daher statt der Lauge besser eine Lösung von Natriumcarbonat, der man eine Kleinigkeit Lauge zufügt. Auf Zusatz der Diazobenzolchloridlösung fällt dann ein Gemisch von dem Natriumsalz der Azoverbindung und dem unangegriffenen Pyrazolon aus. Die Trennung erfolgt durch warmes Wasser, in welchem ersteres löslich,

letzteres fast unlöslich ist. Alle 3-Pyrazolonazobenzole bilden feine gelbbraune Nadeln. Das Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol schmilzt bei 94°, das o-Tolylmethyl-pyrazolonazobenzol bei 130°, und das p-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol bei 169°. Sie unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Petroläther, in welchem die Phenylverbindung leicht, die o-Tolylverbindung schwer, die p-Tolylverbindung unlöslich ist. Gemeinsame Lösungsmittel sind dagegen Salzsäure, Lauge, Alkohol, Äther und Chloroform. Die 3-Pyrazolonazobenzole besitzen gleichzeitig saure und basische Eigenschaften. Man kann die salzsauren Salze leicht erhalten, wenn man in die wasserfreie, ätherische Lösung des betr. 3-Pyrazolonabenzols trocknes H Cl-Gas leitet. Die Salze fallen dann in Form eines ziegelroten bis dunkelroten Pulvers aus, welches leicht zersetzlich ist, und durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird. Durch diese Salzbildung unterscheiden sich die 3-Pyrazolonazobenzole von den 5-Pyrazolonazobenzolen, welche mit Säuren keine Salze geben. Die Natriumsalze der 3-Pyrazolonazobenzole sind in der Weise zu gewinnen, dass man das betr. 3-Pyrazolonazobenzol in wasserfreiem Alkohol löst und Natriumalkoholat hinzufügt. Sofort oder nach kurzer Zeit kristallisieren die Salze in Gestalt eines ziegelroten Pulvers aus. Sie schmelzen sehr hoch und unter Verkohlung, und sind löslich in Alkohol und Wasser, doch werden sie durch heisses Wasser hydrolytisch gespalten.

Schliesslich wurde noch versucht, an das in der 2-Stellung befindliche Stickstoff-Atom der 3-Pyrazolon-

azobenzole die Benzolsulfogruppe $C_6H_5SO_2$ anzulagern, indem die 3-Pyrazolonabenzole in verdünnter Lauge gelöst und mit der genau äquivalenten Menge Benzolsulfochlorid kräftig geschüttelt wurden. Die sich abscheidende gelbe Masse wurde alsdann aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen Verbindungen sind bräunlich-gelb gefärbt, unlöslich in Lauge und Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol, Äther und Chloroform. Sie unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte: Das Benzolsulfophenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol schmilzt bei 132°, die o-Tolylverbindung bei 113°, die p-Tolylverbindung bei 112°.

Auch in dieser Reaktion liegt ein Unterschied der 3-Pyrazolonazobenzole und der 5-Pyrazolonazobenzole, welche mit Benzolsulfochlorid keine Verbindung eingehen.

Es war nun weiter von Interesse, die Benzolsulfogruppe auch in die 3-Pyrazolone selbst einzuführen. Bekannt war bis jetzt das 1-Phenyl-2-benzolsulfo-3-methyl-5-pyrazolon,[1] dessen Schmelzpunkt bei 91°—92° liegt und welches in Alkohol, Äther und Benzol löslich ist. Dasselbe wird erhalten durch Schütteln einer alkalischen Pyrazolonlösung mit Benzolsulfochlorid, wobei eine leichte Selbsterwärmung das Eintreten der Reaktion anzeigt, und Umkristallisieren der allmählig erstarrenden Masse aus Alkohol. Genau in derselben Weise lassen sich auch die Benzolsulfo-3-pyrazolone herstellen. Das Benzolsulfophenylmethyl-3-pyrazolon besteht aus

1) Journ. f. prakt. Chem. 54 (2) 205.

feinen, bei 76° schmelzenden Nadeln. Das Benzolsulfo-o-tolylmethyl-3-pyrazolon und das Benzolsulfo-p-tolylmethyl-3-pyrazolon bilden dagegen ein grobkörniges Kristallpulver. Das erstere schmilzt bei 80°, das letztere bei 55°. Die Lösungsmittel stimmen mit den obengenannten überein.

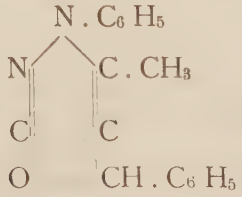
Die Benzoyl-3-pyrazolone lassen sich in analoger Weise wie die Benzolsulfo-3-pyrazolone erhalten, also durch Schütteln einer alkalischen 3-Pyrazolonlösung mit Benzoylchlorid, wobei ebenfalls eine Erwärmung auftritt, und Umkristallisieren der erstarrten Ölausscheidung aus Alkohol. Bekannt war auch hier nur das Benzoylphenylmethyl-5-pyrazolon[1] welches Nef in Gestalt von bei 75° schmelzenden Nadeln erhielt. Das Benzoylphenylmethyl-3-pyrazolon bildet ebenfalls feine Nadeln und schmilzt bei 64°. Das Benzoyl-o-tolylmethyl-3-pyrazolon kristallisiert dagegen in langen Prismen, welche bei 72° schmelzen.

Die letzte Gruppe der von mir untersuchten 3-Pyrazolonverbindungen sind die Kondensationsprodukte der 3-Pyrazolone mit Aldehyden. Zur Untersuchung gelangten die Verbindungen mit Benzaldehyd und mit Anisaldehyd.

Bei den 5-Pyrazolonen erhält man bekanntlich durch Kondensation mit Aldehyden zwei Reihen Körper, indem 1 Mol. Aldehyd sich entweder mit 1 Mol. oder mit 2 Mol Pyrazolon kondensiert. Im ersteren Falle erhält man rote, im letzteren weisse Verbindungen. Die roten Verbindungen entstehen

1) Ann. 266. 125.

sehr leicht, weil an das in der 4-Stellung befindliche C-Atom 2 H-Atome gebunden sind, welche gleichzeitig in Reaktion treten können. Anders aber liegen die Verhältnisse bei den 3-Pyrazolonen, denn bei diesen befindet sich an dem gleichen C-Atom nur ein H-Atom, das andere ist entweder in der 2-Stellung mit dem N-Atom oder in der 3-Stellung mit dem O-Atom verbunden. Daher treten bei den 3-Pyrazolonen gewöhnlich 2 Moleküle Pyrazolon mit 1 Molekül Aldehyd in Reaktion, sodass nachher der Aldehydrest das Bindeglied zwischen den beiden 3-Pyrazolonresten darstellt. Die so entstehenden Verbindungen müssen natürlich infolge des Fehlens der doppelten Bindung einfach weiss sein. Nur in einem Falle, nämlich beim Benzyliden-bis-o-tolylmethyl-3-pyrazolon bildet sich neben dem weissen Körper noch ein roter, der aber nicht analysenrein zu erhalten war. In diesem Falle hat sich wahrscheinlich nur 1 Molekül o-Tolylmethyl-3-pyrazolon mit 1 Molekül Benzaldehyd kondensiert, indem bei dieser Verbindung der Benzaldehydrest $C_6H_5C^{\prime\prime}H$ ausser mit dem in der 4-Stellung befindlichen C-Atom noch mit dem in der 3-Stellung befindlichen O-Atom verbunden ist, sodass ein Ring entstanden sein mag.



Der bei der Vereinigung des Benzaldehyd mit den 3-Pyrazolonen sich abspielende Prozess ist — abgesehen von der fast ausschliesslichen Entstehung der weissen Verbindung — im Prinzip derselbe, wie bei den 5-Pyrazolonen, aber er verläuft wesentlich langsamer und längst nicht so intensiv. Man ist vielmehr gezwungen, das Gemisch mehrere Stunden lang im Ölbad auf 160° zu erhitzen, um die Reaktion überhaupt zu ermöglichen. Das Reaktionsprodukt bleibt auch nicht dickflüssig, sondern wird nach vollendeter Umsetzung selbst in der Hitze hart. Der feste Körper wird dann mit Eisessig herausgelöst und die Verbindung aus diesem durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt.

Bei Verwendung eines grösseren Überschusses an Benzaldehyd tritt keine Erstarrung ein, sondern es entsteht eine dunkelrote Flüssigkeit, welche vielleicht die rote Verbindung enthält, aber Kristalle derselben waren nicht zu erlangen.

Die in der beschriebenen Weise gewonnenen Rohprodukte sind nun sehr verschieden. Das Phenylmethylbenzyliden-3-pyrazolon ist leicht zu reinigen, da es sich in Alkohol und Essigsäure leicht löst und aus diesen umkristallisiert werden kann. Das o-Tolylmethylbenzyliden-3-pyrazolon wird dagegen, wie schon erwähnt, als ein Gemisch der weissen und der roten Verbindung erhalten, und die Löslichkeitsverhältnisse beider liegen einander so nah, dass eine vollständige Trennung nicht gelingt. Ihre Löslichkeit in Alkohol oder Eisessig ist geringer, als die des Phenylmethylbenzyliden-3-pyrazolons,

aber sie lassen sich ebenfalls daraus umkristallisieren. Das p-Tolylmethylbenzyliden-3-pyrazolon ist dagegen in Alkohol ganz unlöslich und in Eisessig zwar löslich, aber nicht daraus umkristallisierbar. Die Reinigung dieser Substanz erfolgt daher durch öfteres Auskochen mit Alkohol. Der Schmelzpunkt der Phenylverbindung liegt bei 270°, derjenige der p-Tolylverbindung bei 278°.

Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Anisaldehydverbindungen untersucht. Die Anisaldehydverbindung des Phenylmethyl-5-pyrazolons wurde zuerst von Tambor[1] durch Erhitzen eines Gemisches von molekularen Mengen der Komponenten und Umkristallisieren der roten Schmelze aus Alkohol dargestellt. Neben den roten Nadeln wurde indessen noch ein weisser Körper gefunden, bei dessen Entstehung sich zweifellos 2 Moleküle Pyrazolon mit 1 Molekül Anisaldehyd verbunden hatten. Die Trennung der beiden Körper erfolgte durch Kalilauge, in welcher die weisse Verbindung sich löste. Der Schmelzpunkt des roten Körpers war 128,5°, derjenige des weissen Körpers 148°.

Die 3-Pyrazolone ergaben, wie voraus zu sehen war, nur weisse Verbindungen. Die Herstellung geschah analog derjenigen der Benzyliden-3-pyrazolone, und der Prozess verlief unter denselben Erscheinungen. In Alkohol sind die Anisaldehydverbindungen der 3-Pyrazolone sämtlich unlöslich. In konzentrierten Säuren sind sie zwar löslich, aber sie lassen sich nicht daraus umkristallisieren. Die Reinigung muss

1) Ber. 33. 866.

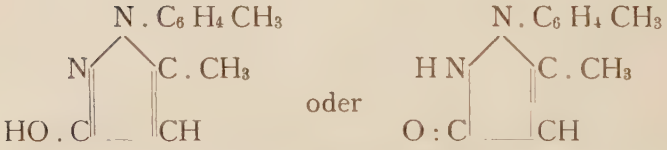
daher auch in diesem Falle durch öfteres Auskochen mit Alkohol geschehen. Die Anisaldehydverbindung des Phenylmethyl-3-pyrazolons schmilzt bei 287°, also bedeutend höher, als der entsprechende weisse Körper der 5-Reihe, diejenige des o-Tolylmethyl-3-pyrazolons bei 295° und endlich diejenige des p-Tolylmethyl-3-pyrazolons bei 270°.

Die nähere Beschreibung der einzelnen Reaktionen ist im nachfolgenden experimentellen Teile der vorliegenden Arbeit niedergelegt.

Experimenteller Teil.

Die Tolylmethyl-3-pyrazolone.

1) o-Tolylmethyl-3-pyrazolon.



Das zur Gewinnung des o-Tolylmethyl-3-pyrazolons erforderliche Acetyl-o-tolylhydrazin wurde durch Erhitzen des o-Tolylhydrazins mit der doppelten Menge Eisessig hergestellt. Aus der so entstehenden essigsauren Lösung wurde der Eisessig alsdann durch Verdampfen entfernt, und das zurückbleibende Acetyl-o-tolylhydrazin aus Wasser umkristallisiert. Die so erhaltenen, auf einem Tonteller gut getrockneten Kristalle wurden in einem Kolben mit 1 Molekül Acetessigester vermischt. In den entstehenden Brei lässt man $2^1/_2$ Moleküle Phosphortrichlorid tropfen, und zwar in der Weise, dass der Kolben am Boden durch Wasser gekühlt wird,

während er oben mit einem Rückflusskühler versehen ist, durch welchen das Phosphortrichlorid langsam niedertropft. Die Wasserkühlung des Kolbenbodens hat den Zweck, die bei der Einwirkung des Phosphortrichlorids auf den Acetessigester frei werdende Wärme abzuleiten, welche sonst leicht eine solche Höhe erreichen kann, dass die Ausbeute dadurch ungünstig beeinflusst wird. Die Anwendung von $2^1/_2$ Molekülen Phosphortrichlorid statt des theoretisch erforderlichen einen Moleküls geschieht zur grösseren Sicherung der Reaktion, denn die Erfahrung hat ergeben, dass bei Zusatz von nur einem Molekül Phosphortrichlorid die Ausbeute nicht immer die gleiche befriedigende Höhe erreicht. Sobald die ganze Menge des Phosphortrichlorids sich in dem Kolben befindet, wird das Reaktionsgemisch ebenfalls unter dem Rückflusskühler auf dem Wasserbade erst gelinde, dann allmählich stärker, im Ganzen ca 6 Stunden lang erhitzt, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Die Reaktion beginnt bei ca. 50^0 und ist am lebhaftesten, wenn das Wasserbad siedet, also bei 100^0. Bis auf diese Temperatur aber muss man auch gehen, wenn man die Reaktion innerhalb einiger Stunden vollendet haben will. Denn so lebhaft wie beim Phenylmethyl-3-pyrazolon ist die Reaktion nicht, und man kann daher auch nicht wie bei diesem mit einer Temperatur von 70^0 auskommen. Eine höhere Temperatur als 100^0 kann aber auf die Ausbeute sehr schädlich wirken Das Arbeiten in grösserem Massstabe ist ebenfalls zu vermeiden, denn es hat

sich herausgestellt, dass in diesem Falle die Ausbeute infolge irgend welcher unkontrollierbarer Einflüsse erheblich geringer wird. Nach vollendeter Reaktion erhält man eine dunkelbraune zähflüssige Masse, aus der sich das Pyrazolon durch Auslaugen mit konzentriertem Ammoniak extrahieren lässt. Diese Methode ist jedoch weniger zu empfehlen, da das Pyrazolon in Ammoniak ziemlich schwer löslich ist. Am besten verfährt man in der Weise, dass man die zähflüssige Masse vorsichtig mit Wasser versetzt, eventuell noch etwas Salzsäure hinzufügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es resultiert eine saure Lösung des Pyrazolons, während kleine Mengen einer harzigen Substanz zurückbleiben, welche durch Filtration im Nutschfilter von der Lösung getrennt werden. Aus der letzteren wird das Pyrazolon durch Neutralisation mittelst Alkali oder Ammoniak gefällt, und zwar in Gestalt einer bräunlich-gelben, körnigen Masse. Es ist unbedingt notwendig, genau zu neutralisieren, da ein geringer Überschuss an Alkali diesen Niederschlag sofort wieder in Lösung bringt. Die Trennung des Niederschlages von der neutralen Lösung erfolgt ebenfalls im Nutschtrichter. Der grössere Teil der Verunreinigungen befindet sich dann im Filtrat. Die weitere Reinigung des Pyrazolons kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol geschehen. Vorteilhafter aber löst man dasselbe in nicht zu verdünnter Salzsäure wieder auf, reinigt die Lösung durch Kochen mit Knochenkohle, fällt aus dem Filtrat das Pyrazolon mit Ammoniak wieder aus,

und kristallisiert noch einmal aus Alkohol um. Das so gewonnene o-Tolylmethyl-3-pyrazolon bildet kleine weisse Prismen (im unreinen Zustande auch lange Spiesse) welche bei 169° schmelzen. Es ist löslich in Salzsäure, Lauge, Alkohol, Chloroform, Benzol; unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1736 g angew. Substanz lieferten 0,4484 g CO_2,
0,1736 g do. do. do. 0,1043 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,17 %	C = 70,45 %
H = 6,39 „	H = 6,68 „

Stickstoffbestimmung.

0,2734 g angew. Substanz lieferten nach Dumas bei 10° und 773 mm Druck 33,5 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,93 %	N = 14,90 %.

2) p-Tolylmethyl-3-pyrazolon.

Die Herstellung des p-Tolylmethyl-3-pyrazolons erfolgt — abgesehen von einer noch geringeren Intensität der Reaktion — in derselben Weise und unter den gleichen Erscheinungen, wie diejenige der o-Verbindung. Die Gewinnung des p-3-Pyrazolons hat jedoch insofern einen kleinen Vorteil für sich, als sich dasselbe leichter reinigen lässt. Man kann sich daher das Kochen mit Knochenkohle ersparen und sich nur auf ein Umkristallisieren aus Alkohol beschränken. Das p-Tolylmethyl-3-pyrazolon wird in Gestalt von sehr feinen weissen Nadeln erhalten,

welche bei 196° schmelzen. Die Lösungsmittel sind die oben genannten, doch löst es sich in Alkohol weniger leicht, als das o-Tolylmethyl-3-pyrazolon.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1620 g Substanz lieferten 0,4180 g CO_2.

0,1620 g do. do. 0,0963 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,17 %	C = 70,37 %
H = 6,39 „	H = 6,67 „

Stickstoffbestimmung.

0,1650 g Substanz lieferten bei 21,5° und 749 mm Druck 218 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,93 %	N = 14,78 %.

Die salzsauren Salze.

1) Salzsaures o-Tolylmethyl-3-pyrazolon.

$C_{11} H_{12} N_2 O . H Cl$.

Man erhält dieses Salz leicht durch Auflösen des Pyrazolons in konz. Salzsäure, wobei sich dasselbe nach kurzer Zeit kristallinisch abscheidet. Nach dem Auswaschen mit Äther wird es auf einem Tonteller im Exsikkator getrocknet Es bildet grosse bis zu 20 mm lange und mehrere Millimeter dicke Prismen, welche bei 190° schmelzen und kein Kristallwasser enthalten. Im Alkohol ist es etwas löslich, wird dagegen durch Wasser hydrolytisch gespalten. Bei starkem Erhitzen zerfällt es in Pyrazolon und Salzsäure. Eine eigentümliche Erscheinung zeigt

sich beim Erhitzen des Salzes auf 110°. Es verschwindet nämlich langsam, aber fast vollständig, und hinterlässt nur etwas bräunliches Harz, dessen Gewicht noch nicht 1½ % des angewandten Materials beträgt. Das Salz scheint also zu sublimieren.

Chlorbestimmung.

0,3632 g Substanz lieferten 0,2343 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,79 %	Cl = 15,95 %.

Salzsaures p-Tolylmethyl-3-pyrazolon.

Dieses Salz wird analog der o-Verbindung hergestellt und in Gestalt von tafelförmigen Kristallen erhalten, welche bei 206° schmelzen. Im Übrigen sind seine Eigenschaften die gleichen.

Chlorbestimmung.

0,5153 g Substanz lieferten 0,3208 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,79 %	Cl = 15,40 %.

Die salpetersauren Salze.

$C_{11} H_{12} N_2 O . H NO_3$.

Die Salze lassen sich herstellen durch Auflösen der Tolylmethyl-3-pyrazolone in verdünnter Salpetersäure unter vorsichtigem Erwärmen (weil das Pyrazolon ausserordentlich leicht oxydiert wird) und Eindunsten der Lösung an der Luft. Es ist indessen ziemlich schwierig, die richtige Konzentration zu treffen, da schon in einer mässig konzentrierten Salpetersäurelösung nach einigen Stunden Zersetzung durch Oxydation eintritt, während eine zu verdünnte

Lösung hydrolytisch wirkt. Ferner muss man mit der Temperatur sehr vorsichtig sein. Das salpetersaure o-Tolylmethyl-3-pyrazolon scheidet sich in verhältnismässig grossen tafelförmigen Kristallen aus, während das salpetersaure Tolylmethyl-3-pyrazolon ein grobkörniges schweres Pulver darstellt. Die Salze zersetzen sich bereits beim Trocknen bei normaler Temperatur, sodass weder eine Schmelzpunktbestimmung, noch eine Stickstoffbestimmung angestellt worden ist. Die Verbindung ist nur in der Mutterlauge zu konservieren.

Die Tolylmethyl-3-chlorpyrazole.

1) o-Tolylmethyl-3-chlorpyrazol.

1 Molekül Pyrazolon wird mit $1^1/_2$ Molekülen Phosphoroxychlorid 10 Stunden lang im Einschmelzrohr erhitzt. Es wurde zunächst versucht, ob die Reaktion bei einer Temperatur von 130° stattfinde, also bei einer Temperatur, bei welcher sich die Schwesterverbindung, das Tolylmethyl-5-chlorpyrazol bildet. Der Versuch verlief jedoch negativ, und es stellte sich heraus, dass man, wie schon Carl Mayer beim Phenylmethyl-3-chlorpyrazol bemerkt hatte, auf mindestens 180°, am besten aber auf 200°—210° gehen muss. Das Reaktionsprodukt wird aus dem Einschmelzrohr in viel kaltes Wasser gegossen,

welches alsdann erwärmt wird, um das überschüssige Phosphoroxychlorid völlig zu zersetzen. Die hierbei entstehende Phosphorsäure und Salzsäure, welche einen Teil des Chlorpyrazols in Lösung halten, werden durch Lauge neutralisiert und dann wird noch überschüssige Lauge hinzugefügt, um eine noch leichtere Abscheidung des Chlorpyrazols herbeizuführen. Das letztere setzt sich als ein schweres, schwarzes Öl am Boden ab. In der überstehenden Flüssigkeit sieht man kleine Mengen einer harzigen Substanz schwimmen, welche sich beim Umrühren an den Glaswänden festsetzen. Aus der alkalischen Lösung kann nun das Öl durch Äther extrahiert werden. Die ätherische Lösung wird dann filtriert, um die harzigen Verunreinigungen abzuscheiden, und durch ausgeglühtes Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das zurückbleibende Chlorpyrazol zweimal im Vakuum destilliert. Vorteilhafter aber verfährt man, wenn man das Chlorpyrazol aus der alkalischen Flüssigkeit mit Dampf übertreibt. Das Öl geht allerdings ziemlich schwer über, und man verbraucht daher für diesen Zweck eine verhältnismässig sehr bedeutende Menge Dampf. Das Destillat ist milchig, aber nach einigem Stehen scheidet sich das Chlorpyrazol in Gestalt eines farblosen Öles am Boden aus. Dasselbe wird dann aus dem Destillat wie oben ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers durch Rektifikation im Vakuum gereinigt. Bei der Destillation unter normalem Druck findet teilweise Zersetzung statt. Das o-Tolylmethyl-3-chlorpyrazol wird so als eine farblose Flüssigkeit

von öliger Konsistenz erhalten. Es siedet unter 15 mm Druck bei 162° und löst sich in Salzsäure, Alkohol, Äther und Chloroform. Dagegen ist es in Wasser und Lauge unlöslich.

Chlorbestimmung:

0,2115 g Substanz gaben 0,1455 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,17 %	Cl = 17,01 %.

2) p-Tolylmethyl-3-chlorpyrazol.

Die Herstellung, die Eigenschaften und die Lösungsmittel decken sich mit denen der o-Verbindung. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dass nach Verlauf von mehr als einem Jahre dieses p-Chlorpyrazol fest wurde und schliesslich zu einer kristallinischen Masse erstarrte. Bringt man etwas des festen Chlorpyrazols in das flüssige, so erstarrt sofort die ganze Menge. Es siedet unter 15 mm Druck bei 176°.

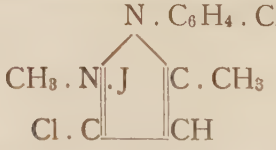
Chlorbestimmung.

0,1972 g Substanz ergaben 0,1352 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,17 %	Cl = 16,95 %.

Die Jodmethylate.

1) Des o-Tolylmethyl-3-chlorpyrazols.



1 Molekül Chlorpyrazol und 1½ Moleküle Jodmethyl werden im Einschmelzrohr einige Stunden

auf 110° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird durch Eintauchen desselben in heisses Wasser das überschüssige Jodmethyl abgedampft. Die zurückbleibenden gelblichen Kristalle des Jodmethylates werden dann in Wasser gelöst, und diese Lösung wird heiss durch Knochenkohle gereinigt. Das beim Erkalten sich abscheidende Salz wird noch einmal aus Wasser umkristallisiert. Es resultiert ein ziemlich grobkörniges, weisses Pulver, welches bei 179° schmilzt. Dasselbe ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform, dagegen unlöslich in Äther, und schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodbestimmung.

0,5134 g Substanz ergaben 0,3441 g Ag. J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,41 %.	J = 36,23 %.

2) Des p-Tolylmethyl-3-chlorpyrazols.

Die Herstellung dieser Verbindung geschieht in derselben Weise, wie diejenige der o-Verbindung. Von der letzteren unterscheidet sich die p-Verbindung indessen dadurch, dass sie ein sehr feinkörniges, weisses Pulver bildet, welches bei 202° schmilzt, und ferner dadurch, dass sie in den oben genannten Lösungsmitteln weniger leicht löslich ist.

Jodbestimmmung.

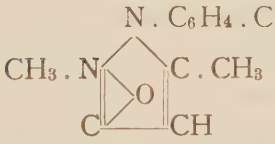
0,4123 g Substanz lieferten 0,2766 g Ag. J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,41 %	J = 36,25 %

Die 3-Tolypyrine.

A. Aus den Jodmethylaten.

1) 3-o-Tolypyrin.



Das Jodmethylat des o-Tolylmethyl-3-chlorpyrazols wird in Wasser gelöst und mit Lauge versetzt. Nach einiger Zeit wird Kohlensäure eingeleitet um die Lauge zu neutralisieren und einen Teil der Halogenalkalien abzuscheiden. Das Filtrat wird dann zur Trockne eingedampft, und das 3-Tolypyrin aus den zurückbleibenden Salzen mittelst Chloroform extrahiert. Diese Lösung wird mit wenig Wasser nachgewaschen, um die Salze vollkommen zu entfernen, und eingedampft. Nach dem völligen Verdampfen des Chloroforms erstarrt der Rückstand kristallinisch, und wird zum Zweck der vollständigen Reinigung noch einmal aus Ligroin umkristallisiert. Es ist jedoch wohl darauf zu achten, dass diese Lösung nicht zu konzentriert ist und kein Wasser enthält, da aus einer solchen das 3-Tolypyrin statt kristallinisch sehr leicht als ein Öl sich ausscheidet, welches auch nach längerer Zeit nicht erstarrt. Das 3-o-Tolypyrin kristallisiert in dünnen, weissen Nadeln und schmilzt bei 98°. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt. Im Vakuum ist es destillierbar,

doch zersetzt sich dabei der grösste Teil der Substanz. Es löst sich in Wasser, Salzsäure, Lauge, Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin.

Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Zusatz von Lauge zum Teil wieder abgeschieden.

Stickstoffbestimmung.

0,1256 g Substanz lieferten bei 14° und 762 mm Druck 14,6 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,89 %.	N = 13,72 %.

2) 3-p-Tolypyrin.

Die Herstellung ist derjenigen des 3-o-Tolypyrins vollkommen analog, und es gelten auch hier die genannten Lösungsmittel. In Ligroin ist es jedoch weniger leicht löslich, als die o-Verbindung. Es ist auch schwerer als diese in Form von Kristallen zu erhalten, da es sehr dazu neigt, sich als farbloses Öl abzuscheiden. Das 3-p-Tolypyrin kristallisiert in flachen Prismen, welche bei 99° schmelzen. Gegen Eisenchlorid verhält es sich wie alle Antipyrine.

Stickstoffbestimmung.

0,1189 g Substanz gaben bei 12° und 762 mm Druck 13,6 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,89 %	N = 13,61 %.

B. Aus den Tolylmethyl-3-pyrazolonen direkt.

1) 3-o-Tolypyrin.

1 Molekül Pyrazolon wird mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol vermischt. Hierzu setzt man

$1^1/_2$ Moleküle Jodmethyl und erhitzt das Ganze im Einschmelzrohr einige Stunden auf 110°. Nach dem Erkalten des Rohres ist der Druck sehr bedeutend und man muss daher vorsichtig öffnen. Der schwarze flüssige Inhalt des Rohres wird dann in ein Becherglas gegossen, der Methylalkohol verdampft, und der kristallinische Rückstand, das jodwasserstoffsaure 3-o-Tolypyrin, in Wasser gelöst. Diese Lösung wird dann zunächst filtriert, um harzige Produkte, welche sich nebenher gebildet haben, abzuscheiden, darauf durch Behandeln mit Knochenkohle entfärbt und schliesslich mit Lauge versetzt. Nachdem durch Einleiten von Kohlensäure die Lauge neutralisiert und ein Teil der Halogenalkalien abgeschieden ist, wird das Filtrat eingedampft. Hierbei scheidet sich das 3-o-Tolypyin in Gestalt eines gelben, fischartig riechenden Öles aus. Letzteres wird in Chloroform aufgenommen, und hinterbleibt nach dem Verdampfen dieses Lösungsmittels als eine gelbliche Kristallkruste. Zum Zweck der Reinigung wird dieselbe in der oben beschriebenen Weise aus Ligroin umkristallisiert.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1813 g Substanz lieferten 0,4728 g CO_2.
0,1813 g do. do. 0,1181 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,24 %	C = 71,09 %
H = 6,95 „	H = 7,25 „.

Stickstoffbestimmung.

0,2110 g Substanz ergaben bei 20° und 762 mm Druck 25,1 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,89 %	N = 13,65 %

2) 3-p-Tolypyrin.

Bei der Gewinnung des 3-p-Tolypyrins waren keine abweichenden Erscheinungen zu konstatieren. Es wäre höchstens anzuführen, dass die Menge der harzigen Nebenprodukte, welche sich im Einschmelzrohr bilden, regelmässig etwas grösser ist, als bei der o-Verbindung.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1209 g Substanz gaben 0,3125 g CO_2

0,1209 g do. do. 0,0787 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,24 %	C = 71,11 %
H = 6,95 „	H = 7,25 „

Stickstoffbestimmung.

0,1818 g Substanz lieferten bei 18° und 760 mm Druck 21.4 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,89 %	N = 13,60 %.

Die salzsauren 3-Tolypyrine.

1) salzsaures 3-o-Tolypyrin.

$C_{12} H_{14} N_2 O - H Cl + H_2 O$.

Dieses Salz kristallisiert aus beim Eindunsten einer salzsauren Lösung des Tolypyrins. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Alkohol. Es bildet ein feines, weisses Pulver, welches bei

186° schmilzt und 1 Molekül Kristallwasser enthält. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Salzsäure und Alkohol.

Chlorbestimmung.

0,3515 g Substanz ergaben 0,1922 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,82 %	Cl = 13,52 %

Kristallwasserbestimmung.

0,1958 g Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0,0139 g.

Berechnet (auf 1-H_2O)	Gefunden:
H_2O = 7,02 %	H_2O = 7,10 %.

2) **Salzsaures 3-p-Tolypyrin.**

Die Herstellungsweise und die Löslichkeit ist dieselbe wie beim salzsauren 3-o-Tolypyrin. Es ist jedoch infolge seiner leichten Löslichkeit nicht so gut zur Kristallisation zu bringen, wie dieses. Es kristallisiert in dünnen, weissen Blättern, welche bei 133° schmelzen.

Chlorbestimmung.

0,2345 g Substanz gaben 0,1277 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,82 %	Cl = 13,47 %.

Kristallwasserbestimmung.

0,1512 g Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0,0106 g.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7,02 %	H_2O = 7,01 %

Die pikrinsauren 3-Tolypyrine.

1) Pikrinsaures 3-o-Tolypyrin.

$C_{12} H_{14} N_2 O . C_6 H_4 N_3 O_7$

Das Pikrat fällt sofort aus, wenn man die wässerige Lösung des Tolypyrins mit einer Pikrinsäurelösung versetzt. Die Reinigung des Niederschlages erfolgt durch Umkristallisieren aus heissem Wasser. Das bei 165° schmelzende o-Tolypyrinpikrat bildet feine gelbe Nadeln, welche sich in heissem Wasser, Alkohol und auch etwas in Äther lösen. In kaltem Wasser ist das Salz sehr wenig löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,2911 g Substanz lieferten bei 23° und 759 mm Druck 41,4 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,28 %	N = 16,02 %.

2) Pikrinsaures 3-p-Tolypyrin.

Das oben Gesagte gilt auch für dieses Salz. Ein Unterschied liegt nur in der Kristallform und im Schmelzpunkt. Man erhält es in Form von dünnen, gelben Blättchen, welche bei 181° schmelzen.

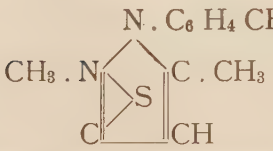
Stickstoffbestimmung.

0,3032 g Substanz gaben bei 22° und 761,5 mm Druck 42,7 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,28 %	N = 15,98 %.

Die Tolyl-3-thiopyrine.

1) o-Tolyl-3-thiopyrin.



Eine Lösung von Jodmethylat des 3-Chlorpyrazols in Alkohol und eine Suspension von Kaliumsulfhydrat in Alkohol, welche beide mit Schwefelwasserstoff gesättigt sind, werden vermischt. Es ist nicht erforderlich, für diesen Zweck absoluten Alkohol zu verwenden; man kann auch gewöhnlichen, wasserhaltigen Alkohol benutzen. Die Gefahr einer Zersetzung des Kaliumsulfhydrat durch das Wasser, welche die Entstehung von 3-Tolylpyrin statt Tolyl-3-thiopyrin zu Folge haben könnte, ist dadurch zu beseitigen, dass man den Alkohol fortwährend mit Schwefelwasserstoff gesättigt hält. Die beiden Lösungen können ohne weiteres in ihrer ganzen Menge mit einander vereinigt werden, da hierbei — abweichend von dem Verhalten des Tolyl-5-thiopyrins und des Phenyl-3-thiopyrins — keine merkbare Erwärmung eintritt. Nach der Vereinigung muss das Gemisch öfters umgerührt werden, um das in Alkohol schwer lösliche Kaliumsulfhydrat in Suspension zu halten. Ein Teil des Halogenkaliums scheidet sich sofort ab und wird durch Absaugen auf einem Nutschfilter von der Lösung getrennt. In das Filtrat wird alsdann Kohlensäure eingeleitet, um das Kaliumsulfhydrat zu zersetzen und als Bicarbonat

zu fällen. Letzteres sowie den gleichzeitig mit ausfallenden Rest des Halogenkaliums entfernt man ebenfalls durch Abfiltrieren mittels Nutschtrichter. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis das gelbe Filtrat sich beim Einleiten von Kohlensäure nicht mehr trübt. Die einzelnen Niederschläge werden mit Alkohol nachgewaschen und die erhaltenen Lösungen mit dem Filtrat vereinigt. Letzteres wird dann eingedampft und aus dem Rückstand das Thiopyrin mit Chloroform extrahiert. Nach dem Waschen dieser Lösung mit Wasser und dem Verdampfen des Chloroforms wird das Thiopyrin aus Wasser umkristallisiert. Eventuell muss die wässerige Lösung vorher durch Tierkohle entfärbt werden. Das o-Tolyl-3-thiopyrin ist ein weisses, feinkörniges Pulver und schmilzt bei 130°. Es ist löslich in Wasser, Salzsäure, Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas löslich auch in Äther. Ferner löst es sich in heisser Lauge, fällt aber beim Abkühlen sofort wieder aus.

Schwefelbestimmung.

0,2180 g Substanz lieferten 0,2277 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 14,69 %	S = 14,35 %.

Es wurde nun weiter versucht, salzsaures o-Tolyl-3-thiopyrin herzustellen. Doch wurde dasselbe weder durch Auflösen des Thiopyrins in Salzsäure, noch durch Lösen des Thiopyrins in wasserfreiem Chloroform und Einleiten von trocknem Salzsäuregas erhalten Ebenso wenig gelang die Herstellung eines jodwasserstoffsauren Salzes.

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wässerige Lösung des o-Tolyl-3-thiopyrins entsteht ein gelber Niederschlag von der Formel

Die Verbindung ist ziemlich beständig. Sie gibt erst auf Zusatz einer stärkeren Säure Schwefeldioxyd ab, wie sich am Geruch erkennen lässt, und ist haltbar genug, um analysiert werden zu können. Sie löst sich in Alkohol und Äther.

Schwefelbestimmung.

0,2033 g Substanz gaben 0,3335 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 22,72 %	S = 22,54 %.

2) p-Tolyl-3-thiopyrin.

Die Herstellung des p-Tolyl-3-thiopyrins geschieht in derselben Weise, und der Prozess verläuft unter den gleichen Erscheinungen, wie vorstehend beschrieben. Die entstehende Verbindung bildet kleine, weisse, glänzende Schüppchen, welche bei 213° schmelzen. Die Lösungsmittel sind die oben genannten. Der Versuch, das salzsaure und das jodwasserstoffsaure Salz zu isolieren, führte ebenfalls nicht zum Ziel.

Schwefelbestimmung.

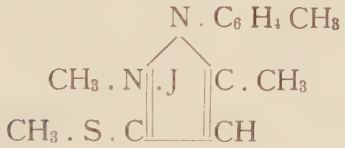
0,1612 g Substanz ergaben 0,1685 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 14,69 %	S = 14,37 %.

Mit Schwefeldioxyd gibt auch das p-Tolyl-3-thiopyrin einen gelben Niederschlag. Doch ist diese Verbindung so wenig stabil, dass sie sich schon beim Trocknen zersetzt. Selbst dann, wenn sich das Präparat unter Wasser befindet, sieht man die gelbe Farbe allmählich immer blasser werden.

Das Jodmethylat der Tolyl-3-thiopyrine.

1) o-Tolyl-3-thiopyrinjodmethylat.



Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf o-Tolyl-3-thiopyrin entsteht eine quartäre Ammoniumverbindung in der Weise, dass die Methylgruppe an das Schwefelatom, das Jod an das Stickstoffatom tritt. Zur Herstellung wird 1 Molekül Tolyl-3-thiopyrin in Alkohol oder Benzol gelöst und $1^1/_2$ Moleküle Jodmethyl zugesetzt. Die Reaktion tritt — abweichend von dem Verhalten des Tolylthiopyrins der 5-Reihe — in der Kälte nicht ein, und man ist daher gezwungen, die Lösung zu erwärmen. Nach längerem Kochen scheidet sich das Jodmethylat aus Benzol direkt ab, während es aus Alkohol langsam auskristallisiert. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Alkohol. Das Salz scheidet sich daraus in Form einer zusammenhängenden Kruste aus; wirklich definierbare Kristalle wurden nicht

erhalten. Es schmilzt bei 162° unter Zersetzung. Die Zersetzung beginnt indessen schon bei 110°, wie der Gewichtsverlust (nach 2 Stunden 0,7 %) und das Braunwerden der Kristalle beweisen. Es ist ziemlich schwierig, das Salz vollkommen farblos zu erhalten, meistens besitzen die Kristalle einen leicht grünlichen Ton. Lösungsmittel für das Jodmethylat sind Wasser und Alkohol.

Jodbestimmung.

0,1025 g Substanz lieferten 0,0663 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,23 %	J = 34,95 %.

2) p-Tolyl-3-thiopyrinjodmethylat.

Die p-Verbindung wird genau so gewonnen, wie oben angegeben, aber man erhält sie in Form von grossen, bei 168° schmelzenden Kristallen, sie beginnt ebenfalls schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur sich zu zersetzen, denn nach einem 2stündigen Erhitzen der Kristalle auf 110° wurde eine Verminderung des Gewichtes von 1,25 % konstatiert. Gleichzeitig hatten die Kristalle sich gebräunt. Die Lösungsmittel sind die oben genannten, aber die p-Verbindung ist etwas weniger leicht löslich, als die o-Verbindung.

Jodbestimmung:

0,1300 g Substanz gaben 0,0842 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,23 %	J = 34,99 %.

Die Pseudotolyl-3-thiopyrine.

1) Pseudo-o-tolyl-3-thiopyrin.

Die Jodmethylate des Tolyl-3-thiopyrins zersetzten sich beim Erhitzen in der Weise, dass wieder Jodmethyl abgespalten wird; doch ist die abgehende Methylgruppe nicht die vorher an das Schwefelatom angelagerte, sondern die bereits an dem Stickstoffatom in der 2-Stellung vorhandene. Es resultiert also eine Pseudoverbindung des Tolyl-3-thiopyrins. Zur Gewinnung derselben wird das Jodmethylat im Vakuum zunächst vorsichtig erhitzt, um nur das Jodmethyl abzuspalten, dessen Dämpfe sofort abgesaugt werden. Die Temperatur wird dann allmählich weiter erhöht, und man sieht schliesslich das Pseudotolyl-3-thiopyrin als ein braunes Öl übergehen. Dasselbe wird durch eine nochmalige Vakuum-Destillation gereinigt. Die Verbindung bildet ein schweres, farbloses, aber leicht sich färbendes Öl, welches unter 32 mm Druck bei 135° siedet. Es ist löslich in Salzsäure, Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform, etwas löslich in Wasser, unlöslich in Lauge.

Schwefelbestimmung.

0,1450 g Substanz ergaben 0,1514 g $BaSO_4$.

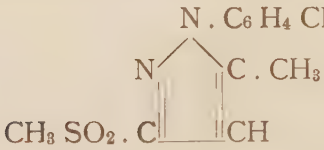
Berechnet:	Erhalten:
S = 14,69 %	S = 14,35 %.

2) **Pseudo-p-tolyl-3-thiopyrin.**

Die für die vorstehend beschriebene o-Verbindung gemachten Angaben sind auch für die p-Verbindung gültig. Nur der Siedepunkt der letzteren ist etwas höher, und liegt unter 35 mm Druck bei 151°.

Die Sulfone.

1) **Das Sulfon des Pseudo-o-tolyl-3-thiopyrins.**



Das Pseudo-o-tolyl-3-thiopyrin wird in Eisessig gelöst und tropfenweise eine konzentrierte Permanganatlösung zugesetzt, bis zur Violettfärbung. Durch diesen Oxydationsprozess werden an das Schwefelatom 2 Sauerstoffatome gelagert, sodass ein Sulfon entsteht. Ein etwaiger Überschuss an Permanganat wird durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt. Die Lösung wird alsdann mit Wasser auf die Hälfte verdünnt und gekocht, um den Braunstein abzuscheiden, welcher mit Hülfe eines Nutschtrichters von der Lösung getrennt wird. Aus dem durch Eindampfen konzentrierten Filtrat kristallisiert das Sulfon langsam aus und wird durch Umkristallisieren

aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Das o-Sulfon bildet sehr feine Nadeln und schmilzt bei 122°. Es ist löslich in Salzsäure, Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Lauge, etwas löslich in siedendem Wasser, doch scheidet es sich beim Abkühlen sofort wieder aus.

Schwefelbestimmung.

0,1106 g Substanz lieferten 0,1022 g Ba SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,82 %	S = 12,69 %.

2) **Das Sulfon des Pseudo-p-tolyl-3-thiopyrins.**

Abgesehen von dem bei 85° liegenden Schmelzpunkt des p-Sulfons verhält sich alles genau so, wie beim o-Sulfon.

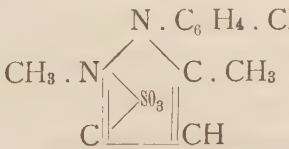
Schwefelbestimmung.

0,1016 g Substanz gaben 0,0939 g Ba SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,82 %	S = 12,70 %.

Die Trioxyde.

1) **Das Trioxyd des o-Tolyl-3-thiopyrins.**



Für die Herstellung des Trioxyds giebt es 2 verschiedene Wege: Entweder oxydiert man das Schwefelatom direkt durch Einleiten von Chlor in

die wässerige Lösung des Thiopyrins, oder man behandelt das Jodmethylat des Chlorpyrazols mit Natriumsulfit. Im vorliegenden Falle wurde der letzteren Methode der Vorzug gegeben. Das Jodmethylat des o-Tolylmethyl-3-chlorpyrazols wurde in Wasser gelöst und Natriumsulfit hinzugefügt. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und aus dem Rückstand das Trioxyd mit Chloroform extrahiert. Nachdem die Chloroformlösung mit Wasser ausgewaschen war, um die Natriumsalze zu entfernen, wurde das Chloroform verdampft, und das zurückbleibende Trioxyd aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält es so in Gestalt von einem feinkörnigen, weissen Pulver welches bei 278° schmilzt. Es löst sich in Wasser, Salzsäure, Alkohol und Chloroform, ist aber in Äther unlöslich.

Schwefelbestimmung.

0,1629 g Substanz ergaben 0,1391 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,04 %	S = 11,74 %

2) **Das Trioxyd des p-Tolyl-3-thiopyrins.**

Für die Herstellung des p-Trioxyds wurde das gleiche Verfahren benutzt, wie beim o-Trioxyd. Es unterscheidet sich von dem letzteren dadurch, dass es in feinen, glänzenden Schuppen kristallisiert und bei 281° schmilzt. In den oben genannten Lösungsmitteln ist es etwas schwerer löslich, als das o-Trioxyd.

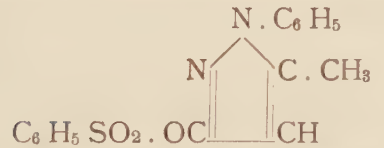
Schwefelbestimmung.

0,1810 g Substanz ergaben 0,1559 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12.04 %	S = 11,84 %.

Die Benzolsulfo-3-pyrazolone.

1) Benzolsulfophenylmethyl-3-pyrazolon.



Die Theorie der Einwirkung des Benzolsulfochlorids auf die 5- und 3-Pyrazolone ist bereits im Vorhergehenden kurz erwähnt.

Die Herstellung des Benzolsulfophenylmethyl-3-pyrazolons geschieht analog derjenigen der Benzolsulfo-3-pyrazolonazobenzolverbindungen. Das Phenylmethyl-3-pyrazolon wird in verdünnter Lauge gelöst und die äquivalente Menge Benzolsulfochlorid hinzugefügt. Das ganze wird dann in einem Scheidetrichter hin und wieder kräftig durchgeschüttelt, wobei eine leichte Selbsterwärmung das Eintreten der Reaktion anzeigt. Alsbald scheidet sich eine weisse Substanz ab, welche im Laufe von 24 Stunden hart wird. Die Lauge wird nunmehr abgelassen, und der harte Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Schliesslich wird der letztere aus Alkohol umkristallisiert. Das Benzolsulfophenylmethyl-3-pyrazolon wird so in Gestalt von feinen, weissen Nadeln

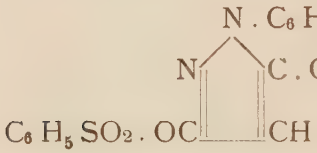
erhalten, welche bei 76° schmelzen. Es löst sich in Salzsäure, Alkohol, Äther und Chloroform, dagegen ist es in Wasser und Lauge unlöslich.

Schwefelbestimmung.

0,1565 g Substanz lieferten 0,1151 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,20 %	S = 10,11 %.

2) **Benzolsulfo-o-tolylmethyl-3-pyrazolon.**



Bei der Anwendung der vorstehend beschriebenen Methode auf das o-Tolylmethyl-3-pyrazolon wurde bemerkt, dass die auftretende Erwärmung geringer war, das Öl sich langsamer ausschied und auch längere Zeit zum Festwerden brauchte, als das bei der Phenylverbindung erhaltene. Die Reaktion geht also weniger intensiv vor sich. Im Übrigen sind die Erscheinungen die gleichen. Das Benzolsulfo-o-tolylmethyl-3-pyrazolon stellt ein grobkörniges, weisses Kristallpulver dar und schmilzt bei 80°. Gegen die oben genannten Lösungsmittel verhält es sich, wie die Phenylverbindung.

Schwefelbestimmung.

0,1828 g Substanz gaben 0,1298 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,77 %	S = 9,76 %.

3) **Benzolsulfo-p-tolylmethyl-3-pyrazolon.**

Alles bei der o-Tolylverbindung Erwähnte ist in jeder Hinsicht, auch für die p-Tolylverbindung gültig. Der einzige Unterschied besteht im Schmelzpunkt, welcher bei 55° liegt.

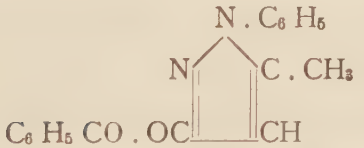
Schwefelbestimmung.

0,2031 g Substanz ergaben 0,1449 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,77 %	S = 9,81 %.

Die Benzoyl-3-pyrazolone.

1) **Benzoylphenylmethyl-3-pyrazolon.**



Nach dem gleichen Prinzip wie das Benzolsulfochlorid wirkt auch das Benzoylchlorid auf die 3-Pyrazolone. Beim Phenylmethyl-5-pyrazolon lagert sich bekanntlich der Benzoylrest C_6H_5CO an das Sauerstoffatom der in der 5-Stellung befindlichen CO-gruppe. Demgemäss muss sich der Benzoylrest bei den 3-Pyrazolonen in der gleichen Weise in der entsprechenden 3-Stellung vorfinden, oder er ist an das in der 2-Stellung vorhandene Stickstoffatom getreten.

Die Kondensation des Phenylmethyl-3-pyrazolons mit Benzoylchlorid wird in derselben Weise ausgeführt, wie die Kondensation mit Benzolsulfochlorid.

1 Molekül Phenylmethyl-3-pyrazolon wird in verdünnter Lauge gelöst und genau 1 Molekül Benzoylchlorid hinzugefügt. Das Gemisch der Flüssigkeiten wird dann im Scheidetrichter öfter kräftig durchgeschüttelt, wobei ebenfalls eine leichte Selbsterwärmung bemerkbar wird, und schliesslich sich selbst überlassen, bis die ausgefallene Substanz hart geworden ist. Der letztere Vorgang kann durch Reiben mit einem Glasstab beschleunigt werden. Das feste Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so das Benzoylphenylmethyl-3-pyrazolon in Gestalt von äusserst feinen, weissen Nadeln, welche bei 64° schmelzen. Es ist löslich in Salzsäure, Alkohol, Äther und Chloroform, etwas löslich in heissem Wasser, unlöslich in Lauge.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1808 g Substanz ergaben 0,4883 g CO_2.
0,1808 g do. do. 0,0882 g H_2O.

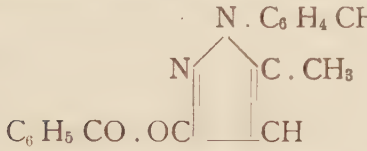
Berechnet:	Gefunden:
C = 73,35 %	C = 73,67 %
H = 5,04 „	H = 5,43 „

Stickstoffbestimmung.

0,2152 g Substanz lieferten bei 20° und 764 mm Druck 18,5 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,10 %	N = 9,89 %.

2) **Benzoyl-o-tolylmethyl-3-pyrazolon.**



Diese Verbindung wurde nach dem gleichen Verfahren gewonnen. Es wurde auch in diesem Falle bemerkt, dass analog der entsprechenden Benzolsulfoverbindung der Prozess in allen Teilen langsamer verläuft, als beim Benzoylphenylmethyl-3-pyrazolon. Besonders ist darauf zu achten, dass kein Überschuss an Benzoylchlorid vorhanden ist, da ein solcher das ohnehin schon langsame Festwerden der ausgefallenen Masse tagelang verzögern kann. Die oben erwähnten Lösungsmittel gelten auch für die o-Tolylverbindung, nur ist die letztere in Alkohol etwas schwerer löslich, als die Phenylverbindung. Das Benzoyl-o-tolylmethyl-3-pyrazolon kristallisiert in mehrere Millimeter langen Prismen und schmilzt bei 72 °.

Stickstoffbestimmung.

0,1820 g Substanz gaben bei 20 ° und 760 mm Druck 15,1 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,62 %	N = 9,49 %.

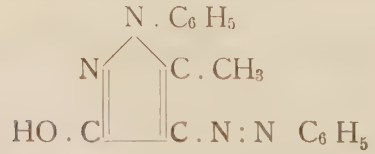
3) **Benzoyl-p-tolylmethyl-3-pyrazolon.**

Die p-Tolylverbindung scheint sich sehr schwer zu bilden und wurde nicht rein erhalten. Bei der Vereinigung der alkalischen Lösung des p-Tolylmethyl-3-pyrazolons mit Benzoylchlorid ist allerdings

eine leichte Erwärmung wahrnehmbar, sodass jedenfalls eine Reaktion vor sich geht, und es fällt auch eine ölige Substanz aus, welche jedenfalls die gewünschte Verbindung enthält, aber diese Substanz wurde nicht fest. Dieselbe wurde dann in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, aber aus diesen Lösungen kristallisierte nichts aus, vielmehr blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels immer wieder eine ölige Masse zurück. Gegen die oben aufgeführten Lösungsreagenzien verhält sich die erhaltene Substanz analog den beiden anderen Benzoylverbindungen. Die über dem ausgeschiedenen Öl stehende alkalische Reaktionslösung wurde filtriert und mit Essigsäure neutralisiert. Dadurch wurde eine bedeutende Menge eines Niederschlages ausgefällt, welcher aus Alkohol umkristallisiert, bei 196° schmolz und sich als unverändertes Pyrazolon erwies. Fast das gesamte angewandte Pyrazolon wurde so wieder gewonnen. Eine quantitative Umsetzung, wie in den beiden anderen Fällen, hatte also nicht stattgefunden.

Die 3-Pyrazolonazobenzole.

1) **Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.**



Analog den Pyrazolonen der 5-Reihe lassen sich auch die 3-Pyrazolone mit Diazobenzolchlorid

kondensieren. Die Bindung geht in der Weise vor sich, dass der Azorest $C_6 H_5 N_2$ an das in der 4-Stelle befindliche Kohlenstoffatom tritt, während Salzsäure abgespalten wird. Die Kondensation kann sowohl in basischer, wie in saurer Lösung geschehen. Die erhaltenen Produkte sind gefärbt. Hiernach verhalten sich also die 3-Pyrazolone gegen Diazobenzolchlorid genau so wie die 5-Pyrazolone (siehe die Einleitung).

Zur Darstellung des Phenylmethyl-2-pyrazolonazobenzols wird 1 Molekül Phenylmethyl-3-pyrazolon in Lauge gelöst. Zu dieser Lösung, deren Temperatur 4^0 nicht übersteigen darf, wird 1 Molekül Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot, aber es scheidet sich noch kein Niederschlag aus; vielmehr bleibt die Verbindung in Form ihres unten näher beschriebenen Natriumsalzes in der Lauge gelöst. Aus dieser Lösung wird das Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol durch Zusatz von Essigsäure ausgefällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös, und man bekommt daher einen dicken gelben Schlamm, aus welchem sich das Präparat mit Hilfe eines Nutschfilters isolieren lässt. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung braucht zur völligen Reinigung nur noch einmal aus Alkohol umkristallisiert zu werden, und bildet dann feine, gelbbraune Nadeln, welche bei 94^0 schmelzen. Das Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol löst sich in Salzsäure, Lauge, Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther. In Wasser ist es dagegen unlöslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2112 g Substanz ergaben 0,5329 g CO_2.
0,2112 g do. do. 0,0988 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,01 %	C = 68,82 %.
H = 5,04 „	H = 5,21 „

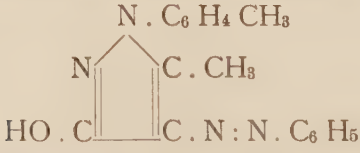
Stickstoffbestimmung.

0,2656 g Substanz lieferten bei 20° und 763,5 mm Druck 46,0 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,19 %	N = 19,90 %.

In saurer Lösung erfolgt die Einwirkung des Diazobenzolchlorids auf das Phenylmethyl-3-pyrazolon in der gleichen Weise, und zwar scheidet sich bald nach der Vereinigung der beiden Lösungen eine harzige Masse ab, welche den gewünschten Körper enthält. Allzu saure Lösungen sind indessen zu vermeiden, weil in solchem Falle das Ganze leicht verharzt. Die Masse wird in Alkohol gelöst, und die beim Verdunsten desselben sich ausscheidenden Kristalle durch weiteres Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist infolge der leichten Verharzung aber wesentlich geringer, als bei Anwendung einer alkalischen Lösung.

2) o-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.



Für die Herstellung dieser Verbindung ist die Vornahme der Reaktion in alkalischer Lösung indessen

weniger zu empfehlen, weil auf Zusatz der Essigsäure neben der Azoverbindung noch sehr viel unangegriffenes o-Tolylmethyl-3-pyrazolon ausfällt. Es ist daher richtiger, das Pyrazolon statt in Lauge in viel Natriumkarbonat, dem man etwas Lauge zugesetzt hat, zu lösen. Auf Zusatz von Diazobenzolchlorid fällt dann sofort ein Gemisch von o-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzolnatrium (welches ebenfalls unten näher beschrieben ist) und mehr oder weniger viel o-Tolylmethyl-3-pyrazolon aus. Da nun das erstere in Wasser leicht löslich, das letztere dagegen fast unlöslich ist, lässt sich eine Trennung des Gemisches durch Behandlung mit warmem Wasser erzielen. Die so gewonnene, wässerige Lösung des Natriumsalzes wird nach dem Abfiltrieren von ungelöstem Pyrazolon mit Essigsäure versetzt. Das ausfallende o-Tolylmethyl-3-pyrazolon ist fast rein und wird noch einmal aus Alkohol umkristallisiert. Manchma enthält der Niederschlag allerdings noch etwas Pyrazolon, aber immerhin wenig genug, um durch ein ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol davon befreit werden zu können. Die o-Verbindung bildet ebenfalls gelbbraune, feine Nadeln, und schmilzt bei 130°. Die Lösungsmittel sind die obengenannten. In Petroläther ist die o-Tolylverbindung indessen viel schwerer löslich, als die vorstehend beschriebene Phenylverbindung.

Stickstoffbestimmung.

0,3468 g gaben bei 26° und 761,5 mm Druck 59,3 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,23 %	N = 19,01 %.

3) p-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.

Bei dieser Verbindung ist eine quantitative Umsetzung der Komponenten auch nicht zu erreichen, aber die Reaktion geht immerhin leichter vor sich, als bei der o-Verbindung. Daher fällt neben dem p-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol nur wenig unzersetztes p-Tolylmethyl-3-pyrazolon aus. Man tut aber trotzdem auch in diesem Falle gut, statt einer alkalischen Lösung eine solche von Natriumkarbonat mit etwas Lauge zu benutzen. Die Weiterverarbeitung geschieht dann ganz analog derjenigen der o-Verbindung, aber die Ausbeute ist natürlich eine bessere. Man erhält auch diese Azoverbindung in Gestalt von feinen, gelbbraunen Nadeln, welche bei 169° schmelzen, und sich ebenfalls in den erwähnten Lösungmitteln lösen. Nur im Petroleumäther ist die p-Verbindung fast unlöslich.

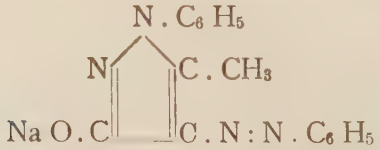
Stickstoffbestimmung.

0,2340 g Substanz lieferten bei 21° und 768 mm Druck 38,6 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,23 %	N = 18,91 %.

Die Natriumsalze der 3-Pyrazolonazobenzole.

1) Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzolnatrium.



Wie schon vorhin erwähnt, erhält man dieses Salz in gelöstem Zustande, wenn man Diazobenzol-

chlorid auf Phenylmethyl-3-pyrazolon in alkalischer Lösung wirken lässt. In reinem Zustande lässt es sich am besten aus dem fertigen Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol gewinnen, indem man 1 Molekül desselben in wasserfreiem Alkohol löst und 1 Molekül Natriumalkoholat ebenfalls in alkoholischer Lösung hinzufügt. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Salz in Form eines ziegelroten Pulvers aus, welches zur Reinigung eventuell noch einmal aus Alkohol umkristallisiert wird. Es schmilzt sehr hoch (über 320 °) unter Verkohlung. Das Natriumsalz löst sich in Alkohol, Lauge und Wasser, doch wird es durch heisses Wasser hydolytisch gespalten, sodass wieder Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol ausfällt.

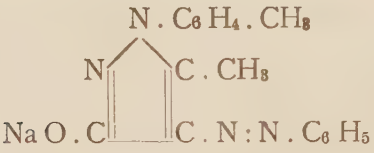
Natriumbestimmung.

0,2663 g Substanz gaben 0,0606 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 7,68 %	Na = 7,38 %.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das unter Aufblähen leicht verbrennende Salz im Platintiegel verascht wurde. Der Rückstand wurde dann mit Schwefelsäure angefeuchtet, der Überschuss der letzteren vorsichtig abgeraucht und das entstehende Natriumbisulfat durch Zusatz von Ammoniumcarbonat in das neutrale Sulfat übergeführt. Nach leichtem Glühen wurde der Tiegel dann gewogen.

2) o-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzolnatrium.



Diese Verbindung gleicht der vorhergehenden sowohl hinsichtlich der Entstehung und der dabei auftretenden Erscheinungen, als hinsichtlich der Eigenschaften vollständig, und ist daher nichts Besonderes zu erwähnen. Die Natriumbestimmung gelang ebenfalls ohne Schwierigkeiten.

Natriumbestimmung.

0,1414 g Substanz lieferten 0,0311 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 7,34 %	Na = 7,14 %.

3) p-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzolnatrium.

Auch für dieses Präparat gilt das bei der o-Verbindung Gesagte. Hinzuzufügen ist nur, dass bei der Vereinigung der beiden Reagenzien in wasserfreier, alkoholischer Lösung das Natriumsalz sofort ausfällt, da letzteres in Alkohol schwerer löslich ist, als die andern beiden Natriumsalze, und dass es nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol ziemlich grosse, rubinrote Kristalle liefert.

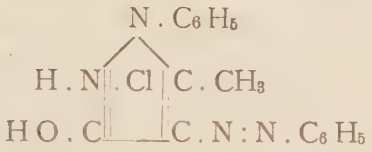
Natriumbestimmung.

0,2150 g ergaben 0,0467 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 7,34 %	Na = 7,05 %.

Die salzsauren Salze der 3-Pyrazolonazobenzole.

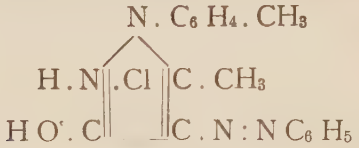
1) Salzsaures Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.



Die 3-Pyrazolonazobenzole zeigen neben ihren sauren Eigenschaften auch gleichzeitig einen basischen Charakter und vermögen daher mit Salzsäure Salze zu bilden. Durch Auflösen der Azoverbindungen in Salzsäure sind dieselben jedoch nicht zu gewinnen, da eine solche Lösung nur in konzentrierter Salzsäure möglich ist, während Wasser das Salz unter Abspaltung der Salzsäure sofort zersetzt. Man muss daher von vorneherein die Dissociirung des Salzes ausschliessen.

Zur Herstellung des salzsauren Phenylmethyl-3-pyrazolonazobenzols wurde die Base in wasserfreiem Äther gelöst und in diese Lösung trocknes Salzsäuregas geleitet. Nach kurzer Zeit fällt das Salz in Gestalt eines dunkelroten Pulvers aus. Nach dem Abfiltrieren des Äthers wird dasselbe noch einmal mit wasserfreiem Äther nachgewaschen und dann im Exsikkator auf einer Tonplatte getrocknet. Es löst sich in wasserfreiem Alkohol, wird aber durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten.

2) **Salzsaures o-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.**



Die o-Tolylverbindung entsteht genau so wie die Phenylverbindung und zeigt auch die gleichen Eigenschaften. Eine Chlorbestimmung wurde nach der Methode von Carius im Einschmelzrohr vorgenommen.

0,1133 g Substanz ergaben 0,4820 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,79 %	Cl = 10,52 %.

3) **Salzsaures p-Tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.**

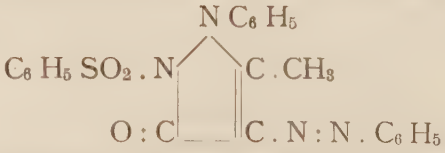
Auch bei diesem Salz wiederholt sich alles in der vorhin beschriebenen Weise. Die Chlorbestimmung erfolgte wieder nach der angegebenen Methode.

0,1274 g Substanz ergaben 0,5435 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,79 %	Cl = 10,55 %.

Die Benzolsulfo-3-pyrazolonazobenzole.

1) **Benzolsulfophenylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.**



Die Gewinnung dieser Verbindung geht in der Weise vor sich, dass ein Molekül des letzteren, in

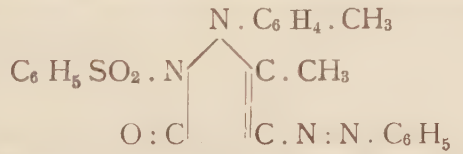
verdünnter Lauge gelöst, und ein Molekül Benzolsulfochlorid zugesetzt wird. Das Ganze wird längere Zeit geschüttelt, wobei sich eine gelbe zähflüssige Masse abscheidet, welche nach einiger Zeit hart wird. Dieselbe wird in warmen Alkohol gelöst, aus welchem sich beim Abkühlen die Verbindung als ein körniges Pulver abscheidet. Dieses ist bräunlichgelb gefärbt und schmilzt bei 132°. Es löst sich in Salzsäure, Alkohol, Äther und Chloroform, ist dagegen unlöslich in Wasser und Lauge.

Schwefelbestimmung.

0,2050 g Substanz gaben 0,1157 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,05 %	S = 7,75 %.

2) Benzolsulfo o-tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.



Das Herstellungsverfahren und die Lösungsmittel der o-Tolylverbindungen ergeben keine Abweichungen von denen der Phenylverbindung; nur das Hartwerden der ausgefallenen Masse erfordert etwas längere Zeit. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Gestalt von feinen, bräunlichgelb gefärbten Nadeln, welche bei 113° schmelzen.

Schwefelbestimmung.

0,1220 g Substanz lieferten 0,0635 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,42 %	S = 7,14 %.

3) **Benzolsulfo-p-tolylmethyl-3-pyrazolonazobenzol.**

Die p-Tolylverbindung verhält sich in bezug auf Entstehung, Farbe, Kristallform und Lösungsmittel nicht anders als die o-Tolylverbindung. Sie schmilzt bei 112°.

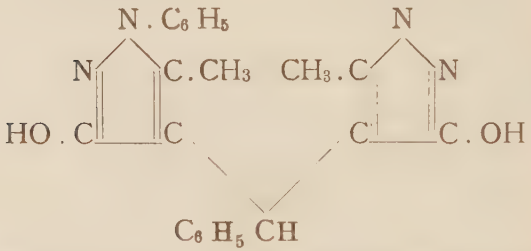
Schwefelbestimmung.

0,1314 g Substanz ergaben 0,0698 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,42 %	S = 7,30 %.

Die Benzyliden-3-pyrazolone.

1) **Phenylmethylbenzyliden-3-pyrazolon.**



Wie schon in der Einleitung näher ausgeführt, kondensieren sich die Pyrazolone mit Aldehyden in der Weise, dass der Aldehydrest R.CH = an das in der 4-Stellung befindliche Kohlenstoffatom tritt. In der Regel tritt 1 Molekül eines 5-Pyrazolons mit 1 Molekül Aldehyd zusammen, denn an der 4-Stelle befinden sich 2 Wasserstoffatome, welche gleichzeitig mit dem Sauerstoffatom des Aldehyds in Reaktion treten und dadurch Veranlassung zu einer doppelten Bindung geben, sodass ein roter Körper entsteht. Dagegen treten von den 3-Pyrazolonen in

der Regel 2 Moleküle mit 1 Molekül Aldehyd zusammen, denn an der 4-Stelle befindet sich nur ein Wasserstoffatom, und es bildet sich demgemäss ein weisser Körper. Derartig konstituierte Verbindungen lassen sich übrigens auch aus den 5-Pyrazolonen erhalten.

Zur Darstellung des Phenylmethylbenzyliden-3-pyrazolons werden 2 Moleküle Pyrazolon mit 1 Molekül Benzaldehyd unter einem Rückflusskühler im Ölbade so erhitzt, dass nach einer Stunde eine Temperatur von 160° erreicht ist. Während dieser Zeit kann das Aldehyd das Pyrazolonpulver durchfeuchten, und das Ganze verflüssigt sich. Die Temperatur wird noch einige Stunden auf 160° gehalten, bis vollkommene Erstarrung der Masse eingetreten ist. Das feste Produkt wird dann mit heissem Eisessig herausgelöst, und aus diesem die Verbindung durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Das so gewonnene Produkt wird darauf in heissem Alkohol oder Eisessig gelöst, aus denen es sich beim Erkalten abscheidet. Schliesslich wird die Verbindung noch einmal aus einem der beiden Lösungsmittel umkristallisiert. Sie bildet ein weisses feinkörniges Pulver, welches bei 270° schmilzt. Dasselbe löst sich in Salzsäure, Eisessig, Alkohol und in heisser Lauge, aber es ist unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1849 g Substanz gaben 0,5019 g CO_2.
0,1849 g do. do. 0,0986 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,27 %	C = 74,04 %.
H = 5,51 „	H = 5,94 „

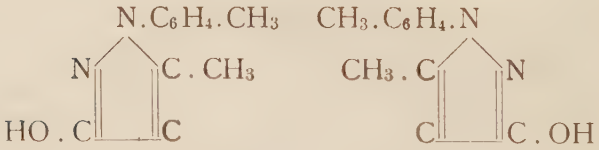
Stickstoffbestimmung.

0,1999 g Substanz lieferten bei $14^1/_2{}^0$ und 765 mm Druck 21,0 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,88 %	12,42 %.

Verwendet man einen grösseren Überschuss an Benzaldehyd, so tritt keine Erstarrung ein, sondern es entsteht eine dunkle Flüssigkeit, welche möglicherweise die rote Verbindung 1 Molekül Pyrazolon + 1 Molekül Benzaldehyd enthalten mag, doch gelang es nicht Kristalle zu erhalten. Auch nach dem Einengen auf dem Wasserbade blieb der Rückstand zäh und von pechartiger Konsistenz.

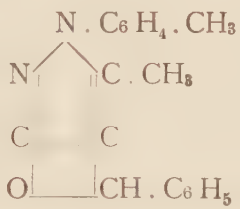
2) o-Tolylmethylbenzyliden-3-pyrazolon.



$C_6H_5 . CH$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren und verlief im Allgemeinen unter den vorausgesehenen Erscheinungen. Immerhin aber zeigte sich neben diesem Hauptprozess noch eine zweite Reaktion in

geringerem Umfange. Denn neben der weissen Verbindung, deren Konstitution oben angegeben ist, entsteht ausnahmsweise auch ein roter Körper, dessen Formel vielleicht



ist. Beide Verbindungen lösen sich in Alkohol, Salzsäure und Lauge, dagegen nicht in Wasser, Äther und Chloroform. Die Löslichkeitsverhältnisse beider liegen aber einander so nahe, dass es nicht gelungen ist, die beiden Körper vollständig zu trennen. Erst durch vielfach wiederholte, fraktionierte Kristallisation aus Alkohol gelang es zu zeigen, dass der ursprünglich gewonnene rötliche Niederschlag aus einer weissen und einer roten Verbindung besteht. Beide Körper bilden sich unter allen Umständen nebeneinander, in welchen Gewichtsverhältnissen man das Pyrazolon und das Benzaldehyd auch zusammenbringen mag, doch entsteht die rote Substanz immer in viel geringerer Menge, als die weisse. Eine der beiden Aldehydverbindungen rein darzustellen, gelang, wie schon oben erwähnt, nicht, doch wurde versucht von einer kleinen Menge des roten Körpers eine Stickstoffbestimmung zu machen, um wenigstens den Grad seiner Reinheit festzustellen. 0,822 g ergaben bei 21° und 763½ mm Druck 8,0 cbcm = 11,13 % N. Berechnet 10,17 %.

Da nun der weisse Körper theoretisch 12,11 % N. enthalten müsste, so würde demnach die analysierte Substanz die beiden Körper zu gleichen Teilen enthalten haben.

3) p-Tolylmethylbenzyliden-3-pyrazolon.

Die p-Tolylverbindung entsteht ebenfalls durch stundenlanges Erhitzen der Komponenten im Ölbad. Das harte Reaktionsprodukt wird mittelst Eisessig gelöst und aus diesem durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird dann durch Abnutschen von der Lösung getrennt. Das p-Tolylmethylbenzyliden-3-pyrazolon ist nun aber im Alkohol ganz unlöslich, und kristallisiert aus seiner Eisessiglösung nicht aus Die Reinigung dieser Verbindung kann aber in der Weise erfolgen, dass der Niederschlag getrocknet, im Mörser sehr fein pulverisiert und dann mit Alkohol so lange ausgekocht wird, bis ein erneuter Zusatz von Alkohol keine Färbung mehr annimmt. Man erhält so ein weisses Präparat, welches bei 278° schmilzt. Dasselbe ist löslich in Salzsäure, Eisessig und heisser Lauge, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

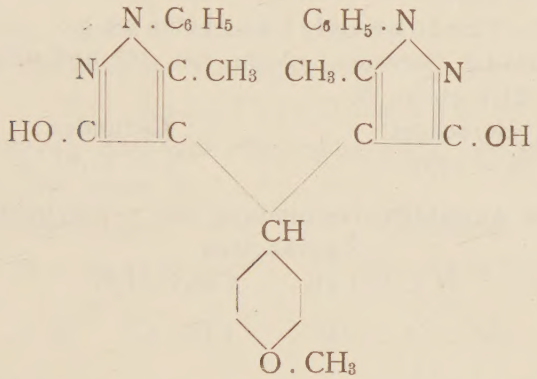
Stickstoffbestimmung.

0,1988 g Substanz lieferten bei 18° und 762 mm Druck 20,2 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
H = 12,10 %	N = 11,77 %.

Die Anisaldehydverbindungen der 3-Pyrazolone.

1) Die Anisaldehydverbindung des Phenylmethyl-3-pyrazolons.



Die im Vorhergehenden für die Benzaldehydverbindungen aufgestellte Erklärung für das Zustandekommen dieser Reaktion gilt auch für die Anisaldehydverbindungen.

Die Kondensation des Phenylmethyl-3-pyrazolons mit Anisaldehyd geschieht nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode. Das aus der Eisessiglösung des erstarrten Reaktionsproduktes mit Wasser ausgefällte Präparat ist indessen zum Unterschied von der Benzaldehydverbindung in Alkohol vollkommen unlöslich und kristallisiert auch aus einer Eisessiglösung nicht aus. Es ist daher nicht möglich den Körper durch Umkristallisieren zu raffinieren. Ebenso ist durch Ausfällen aus einer sauren Lösung mit Wasser keine Reinigung zu erzielen; am besten erfolgt eine solche durch Auskochen der getrockneten

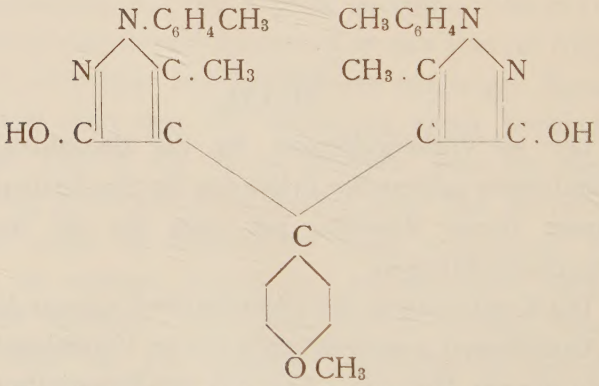
und fein pulverisierten Substanz mit Alkohol. Man erhält so ein weisses Pulver, welches bei 287° schmilzt. Dasselbe ist löslich in Salzsäure und heisser Lauge, sowie in Eisessig, aber unlöslich in Alkohol, Wasser, Äther und Chloroform.

Stickstoffbestimmung.

0,2114 g Substanz gaben bei 16° und 765 mm Druck 21,2 cbcm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,05 %	N = 11,77 %.

2) **Die Anisaldehydverbindung des o-Tolylmethyl-3-pyrazolons.**



Die Entstehung der o-Tolylverbindung ist eine genaue Wiederholung der Vorgänge bei der Darstellung der Phenylverbindung. Der erhaltene weisse Körper schmilzt bei 295° und ist in denselben Reagenzien löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1812 g Substanz lieferten bei 17° und 760 mm Druck 17,3 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,37 %	N = 11,08 %.

3) Die Anisaldehydverbindung des p-Tolylmethyl-3-pyrazolons.

Auch bei der Gewinnung der p-Verbindung zeigten sich keine Abweichungen von den bei der Phenylverbindung beobachteten Erscheinungen. Das ebenfalls weisse Präparat schmilzt bei 270° und besitzt die gleichen Lösungsmittel.

Stickstoffbestimmung.

0,2279 g Substanz ergaben bei $19^1/_2{}^0$ und 766 mm Druck 21,7 cbcm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,37 %	N = 11,01 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Michaelis danke ich an dieser Stelle nochmals bestens für die wertvollen Anregungen und die liebenswürdige Unterstützung, welche ich von ihm empfangen habe.